



# **Derivate des *cis*-3,4-Diaminopyrrolidins Synthese und Charakterisierung der koordinationschemischen Eigenschaften**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Martin Becker

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums:

03.07.2015

Dekan:

Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter:

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Prof. Dr. Andreas Speicher

Vorsitz:

Prof. Dr. Dietrich Volmer

Akad. Mitarbeiter:

Dr. Andreas Rammo



## **Ich bedanke mich**

bei Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung während meiner Arbeit und das Vertrauen in meine Person als Praktikumsleiter.

bei Dr. Christian Neis und Dr. Bernd Morgenstern für die Hilfsbereitschaft auf meine Fragen immer eine Antwort zu finden.

bei Dr. Volker Huch für das Messen der Kristalle und Dr. Bernd Morgenstern und Dr. Christian Neis für das Lösen der Strukturen.

bei Anton Zashka und Susanne Harling für das Messen von Elementaranalysen.

bei Dr. Bernd Morgenstern für die Unterstützung bei NMR-Messungen.

bei Anton Zashka und Susanne Neurohr für die Beschaffung von Chemikalien.

bei Tanja Klein (Bachelorarbeit), Lara Münster (Staatsexamensarbeit) und den Vertiefungspraktikanten Mateusz Piontek und Sascha Verwaayen für ihre wertvollen Ergebnisse während der von mir betreuten Arbeiten.

bei Philipp Altenhofer und Dr. Bernd Morgenstern für die kritische Durchsicht meines Manuskriptes.

bei Anton Zashka für die vielen belebenden Diskussionen außerhalb der Chemie.

bei Anton Zashka, Beate Tiefenbrunner, Susanne Neurohr, Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Stefan Stucky, Dr. Barbara Kutzky, Sergej Gisbrecht, Anna Goldammer, Dr. Nadine Koch, Dr. Mandy Wild, Dr. Sabine Wilbrand, Dr. Günter Merten, Dr. Silvia Lauria, Dr. Thorsten Riebold, Dr. Thomas Schweitzer, Dr. Matthias Basters, Philipp Altenhofer, Angela Klein, Fabian Löffler, Jan Bernarding, Tim Scharding, Roland Serwas und Michael Weibert für die gute Zeit im Arbeitskreis.

bei Dr. Gertrud Ahr für die kritische Durchsicht meines Manuskriptes sowie Dr. Dr. Hans Jürgen Ahr für die Unterstützung in den letzten Zügen meiner Arbeit.

bei meiner ganzen Familie, besonders bei meinem Vater Manfred für die Unterstützung während meiner Promotion und in allen Lebenslagen.

Teile der Ergebnisse dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Tanja Klein<sup>[1]</sup>, Lara Münster<sup>[2]</sup>, Mateusz Piontek<sup>[3]</sup> und Sascha Verwaayen<sup>[4]</sup> erhalten.

## Ligandbezeichnungen

<i>cis</i> -dap	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin
<i>cis</i> -daptpn	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionitril
<i>cis</i> -daptp	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionsäure
<i>cis</i> -dapte	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-triethanol
<i>cis</i> -dapta	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
<i>trans</i> -dap	<i>trans</i> -3,4-Diaminopyrrolidin
<i>trans</i> -daptpn	<i>trans</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionitril
<i>trans</i> -daptp	<i>trans</i> -3,4-Diaminopyrrolidin-N,N,N''-tripropionsäure
pydap	N-(2-Pyridylmethyl)- <i>cis</i> -3,4-diaminopyrrolidin
py <sub>2</sub> dap	N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)- <i>cis</i> -3,4-diaminopyrrolidin
py <sub>3</sub> tach	N,N',N''-Tris-(2-pyridylmethyl)-all- <i>cis</i> -1,3,5-triaminocyclohexan
BOPTA	4-Carboxy-5,8,11-tris(carboxymethyl)-1-phenyl-2-oxa-5,8,11-triazatridecanoic acid
<i>cis,cis</i> -TACHTA	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan-N,N',N''-triessigsäure
DACODA	1,5-Diazacyclooctan-N,N'-diessigsäure
EDDA	Ethylendiaminodiessigsäure
EDDP	Ethylendiiminodi-3-propionsäure
TAMETA	1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan-N,N',N''-triessigsäure
Bn <i>trans</i> -dap	1-Benzyl- <i>trans</i> -3,4-diaminopyrrolidin
<i>cis</i> -dapi	<i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin
tach	<i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
daza	1,4-Diazepan-6-amin
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
aaz	6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
tacp	1,2,4-Triaminocyclopentan
dach	<i>cis</i> -1,3-Diaminocyclohexan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>- 1 -</b>
1.1. Motivation und Ziel der Arbeit .....	- 1 -
1.2. Cyclische Triamine .....	- 1 -
1.3. Derivate der cyclischen Triamine.....	- 3 -
1.3.1. Substituenten mit zusätzlichen Stickstoffdonoren.....	- 4 -
1.3.2. Substituenten mit zusätzlichen Sauerstoffdonoren .....	- 6 -
1.3.3. Brückenliganden zur Bildung mehrkerniger Komplexe .....	- 7 -
<b>2. Synthese und Eigenschaften der Liganden.....</b>	<b>- 9 -</b>
2.1. Der Ligand <i>cis</i> -dap .....	- 9 -
2.2. Synthese neuer Liganden durch Derivatisierung von <i>cis</i> -dap.....	- 11 -
2.2.1. Der Ligand <i>cis</i> -daptpn.....	- 11 -
2.2.2. Der Ligand <i>cis</i> -daptp.....	- 13 -
2.2.2.1. Potentiometrische Titration .....	- 15 -
2.2.2.2. NMR- Titration .....	- 17 -
2.2.3. Der Ligand <i>trans</i> -daptp .....	- 20 -
2.2.3.1. Potentiometrische Titration .....	- 23 -
2.2.4. Der Ligand <i>cis</i> -dapte.....	- 26 -
2.2.4.1. Potentiometrische Titration .....	- 29 -
2.2.5. Der Ligand <i>cis</i> -dapta.....	- 31 -
2.2.5.1. Potentiometrische Titration .....	- 33 -
2.2.5.2. NMR-Titration .....	- 38 -
2.2.6. Die Liganden pydap und py <sub>2</sub> dap.....	- 42 -
2.2.6.1. Potentiometrische Titration von pydap.....	- 45 -
<b>3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden .....</b>	<b>- 47 -</b>
3.1. Untersuchung der Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp.....	- 47 -
3.1.1. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Co(II) .....	- 48 -



3.1.1. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Ni(II).....	- 50 -
3.1.2. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Fe(II).....	- 55 -
3.1.3. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Mn(II).....	- 58 -
3.1.4. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Zn(II).....	- 61 -
3.1.5. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Cd(II) .....	- 64 -
3.1.6. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Ga(III) .....	- 67 -
3.1.7. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Gd(III) .....	- 70 -
3.2. Zusammenfassung und Diskussion .....	- 73 -
3.2.1. Vergleich der erhaltenen Stabilitätskonstanten des <i>cis</i> -daptp .....	- 73 -
3.2.2. Koordination des Liganden <i>cis</i> -daptp mit Metallionen .....	- 76 -
3.3. Untersuchung der Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -dapta.....	- 79 -
3.3.1 Röntgenkontrastmittel.....	- 79 -
3.3.2. Komplexbildung des Liganden <i>cis</i> -dapta mit Gd(III) .....	- 80 -
<b>4. Kristallstrukturen .....</b>	<b>- 85 -</b>
4.1. Kristallstruktur von <i>cis</i> -daptp mit Cu(II).....	- 85 -
4.2. Kristallstruktur von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidin-3,4-diylidimethan-sulfonat ....	- 88 -
4.3. Kristallstruktur von Pd(Bn <i>trans</i> -3,4-diaminopyrrolidin) <sub>2</sub> .....	- 90 -
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>- 93 -</b>
5.1. Chemikalien.....	- 93 -
5.2. Analytik .....	- 94 -
5.3. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	- 96 -
5.4. Ligandsynthesen .....	- 97 -
5.4.1. Synthese von <i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin.....	- 97 -
5.4.2. Synthese von <i>cis</i> -daptp .....	- 102 -
5.4.3. Synthese von <i>trans</i> -daptp.....	- 104 -
5.4.4. Synthese von <i>cis</i> -dapte .....	- 105 -
5.4.5. Synthese von <i>cis</i> -dapta .....	- 106 -
5.4.6. Synthese von Pyridylmethylderivaten des <i>cis</i> -dap.....	- 108 -

5.5. Kristallstrukturen .....	- 111 -
5.5.1. Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{daptp})\text{Cl}] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ .....	- 111 -
5.5.2. Kristallstruktur von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidine-3,4diyldimethansulfonat .....	- 112 -
5.5.3. Kristallstruktur von $\text{Pd}(\text{Bntrans-3,4-diaminopyrrolidin})_2$ .....	- 112 -
<b>6. Kristallographischer Anhang .....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>7. Spektrenanhang .....</b>	<b>- 138 -</b>
7.1. <i>cis</i> -daptp .....	- 138 -
7.2. <i>cis</i> -dapta .....	- 141 -
7.3. <i>cis</i> -dapte .....	- 143 -
7.4. pydap .....	- 146 -
7.5. py <sub>2</sub> dap .....	- 147 -
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>- 149 -</b>

## I. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von *cis-* und *trans*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionsäure (***cis-*** und ***trans*-daptp**), *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N,N',N'-tetraessigsäure (***cis*-dapta**), *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-triethanol (***cis*-dapte**), N-(2-Pyridylmethyl)-*cis*-3,4-diaminopyrrolidin (**pydap**) und N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,4-diaminopyrrolidin (**py<sub>2</sub>dap**) sowie die Komplexbildungseigenschaften von *cis*-daptp und *cis*-dapta. Alle Verbindungen wurden durch Alkylierung aus *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (***cis*-dap**) hergestellt. Die Strukturaufklärung dieser neuen Verbindungen erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte erfolgte durch potentiometrische Titrations der Liganden *cis*-daptp, *trans*-daptp, *cis*-dapte, und pydap im 0,1M KCl-Medium sowie von *cis*-dapta sowohl im 0,1 M und 1 M KCl - als auch im 1 M Tetramethylammoniumchlorid-Medium. Für die Liganden *cis*-daptp und *cis*-dapta wurden die  $pK_S$ -Werte mit einer <sup>1</sup>H-NMR-Titration als zweite Methode bestätigt. Für den Liganden *cis*-daptp wurden Komplexbildungskonstanten für die Übergangsmetalle Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II) sowie die Metalle Gd(III) und Ga(III) in Lösung bestimmt. Aus dem Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Komplexstabilitätskonstanten mit Literaturwerten vergleichbarer Verbindungen wurde die Koordination des *cis*-daptp als N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Koordination abgeleitet.

## II. Abstract

The synthesis and the bonding properties of their complexes are described for *cis*- and *trans*- 3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionic acid (***cis***- and ***trans***-dapt<sub>p</sub>) and *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N,N',N''-tetraacidic acid (***cis***-dapt<sub>a</sub>) as well as *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-triethanol (***cis***-dapt<sub>e</sub>), N-(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,4-diaminopyrrolidine (**pydap**) and N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,4-diaminopyrrolidine (**py<sub>2</sub>dap**). The compounds have been synthesized by alkylation of *cis*-3,4-Diaminopyrrolidine (***cis***-dap). The structure for these new compounds was characterized by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy.

The determination of the p*K<sub>a</sub>*-values were measured by potentiometric titration of the ligands *cis*-dapt<sub>p</sub>, *trans*-dapt<sub>p</sub>, *cis*-dapt<sub>e</sub>, and pydap in 0.1M KCl medium as well as for the ligand *cis*-dapt<sub>a</sub> in 0.1 M, 1 M KCl and 1M tetramethylammonium chlorid medium. The p*K<sub>a</sub>*-values of the ligands *cis*-dapt<sub>p</sub> and *cis*-dapt<sub>a</sub> were confirmed by <sup>1</sup>H-NMR-titration experiments.

Within the ligand analyzed *cis*-dapt<sub>p</sub> showed sufficient stability constants. The stability constants in solution of the ligand *cis*-dapt<sub>p</sub> with the divalent transition metals were in depth characterized using Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) and Gd(III) und Ga(III) as examples for trivalent metals. By comparing the complex stability constants with literature values of comparable compounds, the coordination of *cis*-dapt<sub>p</sub> is derived as an N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> coordination.

### III. Zusammenfassung

Aufbauend auf dem Grundgerüst des cyclischen Triaminliganden *cis*-dap von Herrn Dr. Kuppert wurden erstmals Derivate mit Pyridylmethyl- und Carboxylatresten in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert.

Ausgehend von *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (***cis*-dap**) konnten die Verbindungen *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionsäure (***cis*-daptp**), *trans*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-tripropionsäure (***trans*-daptp**), *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N,N',N''-tetraessigsäure (***cis*-dapta**), *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin-N,N',N''-triethanol (***cis*-dapte**), N-(2-Pyridylmethyl)-*cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (**pydap**) und N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (**py<sub>2</sub>dap**) durch Alkylierung dargestellt werden. Durch eine 1,4-Michaels Addition des *cis*- und *trans*-dap mit Acrylnitril konnten die Liganden *cis*- und *trans*-daptp erhalten werden. Der Ligand *cis*-dapta wurde durch eine nukleophile Substitution mit Bromessigsäureethylester hergestellt. Durch reduktive Alkylierung mit Glykolaldehyd und 5-Ethyl-2-methyl-pyridinboran (PEMB) konnte der Ligand *cis*-dapta erhalten werden. Mit Hilfe von Pyridin-2-carbaldehyd und Natriumborhydrid wurden die Liganden pydap und py<sub>2</sub>dap synthetisiert. Durch die eingesetzten Alkylierungsmittel und die damit verbundene Einführung weiterer funktioneller Gruppen im Molekül konnte die Anzahl der Koordinationsstellen um ein bis vier Stellen erhöht werden.

In potentiometrischen Titrationsen des Derivates *cis*-daptp [ $pK_{S,1} < 2$ ,  $pK_{S,2} = 2,98(2)$ ,  $pK_{S,3} = 3,52(1)$ ,  $pK_{S,4} = 4,44(1)$ ,  $pK_{S,5} = 6,22(1)$ ,  $pK_{S,6} = 9,38(1)$  für 0,1M KCl, 25°C] wurden die Stabilitätskonstanten mit den Übergangsmetallen Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II) sowie den Metallen Gd(III) und Ga(III) bestimmt. Durch die Einführung der Propionsäurereste gelang es hauptsächlich einkernige Metallkomplexe zu bilden. Zweikernige Spezies konnten nur bei den Metallen Ni(II), Zn(II) und Ga(III) erhalten werden. Des Weiteren konnte mit den Metallen der ersten Übergangsreihe das Verhalten nach Irving-Williams beobachtet werden. Durch Vergleich der Stabilitätskonstanten des Liganden *cis*-daptp mit ähnlichen Liganden konnte die Koordination als N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ermittelt werden. Die Kristallstruktur des Liganden *cis*-daptp mit Cu(II) konnte diese Strukturen auch im Festkörper bestätigen.

Mittels potentiometrischen Titrationsen wurden die  $pK_S$ -Werte folgender Liganden bestimmt:

<u>trans-daptp</u>	$pK_{S,1} < 2$ , $pK_{S,2} = 2,37(5)$ , $pK_{S,3} = 3,31(2)$ , $pK_{S,4} = 4,16(2)$ , $pK_{S,5} = 6,29(3)$ , $pK_{S,6} = 9,10(3)$	0,1M KCl, 25°C
<u>cis-dapte</u>	$pK_{S,1} < 2$ , $pK_{S,2} = 5,20(1)$ , $pK_{S,3} = 8,48(1)$	0,1M KCl, 25°C
<u>cis-dapta</u>	$pK_{S,1,2,3} < 2$ , $pK_{S,4} = 2,93(5)$ , $pK_{S,5} = 4,01(5)$ , $pK_{S,6} = 7,59(4)$ , $pK_{S,7} = 11,85(4)$ $pK_{S,1,2} < 2$ , $pK_{S,3} = 2,0(1)$ , $pK_{S,4} = 2,90(1)$ , $pK_{S,5} = 3,90(1)$ , $pK_{S,6} = 7,33(8)$ , $pK_{S,7} = 11,48(4)$ $pK_{S,1,2} < 2$ , $pK_{S,3} = 2,05(7)$ , $pK_{S,4} = 2,96(6)$ , $pK_{S,5} = 3,97(6)$ , $pK_{S,6} = 7,34(4)$ , $pK_{S,7} = 11,70(2)$ ,	0,1M KCl, 25°C 1M KCl, 25°C 1M TMACl, 25°C
pydap	$pK_{S,1} < 2$ , $pK_{S,2} = 3,93(1)$ , $pK_{S,3} = 5,24(1)$ ), $pK_{S,4} = 8,40(1)$	0,1M KCl, 25°C

Des Weiteren konnten Kristallstrukturen von Pd mit Bn*trans*-daptp, sowie des 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidine-3,4-diylldimethanesulfonat erhalten werden.

## 1. Einleitung

### 1. Einleitung

#### 1.1. Motivation und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Chelatliganden auf der Basis des cyclischen Triamins *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (*cis*-dap). Dabei stand die Charakterisierung der komplexchemischen Eigenschaften im Vordergrund. Durch gezielte Einführung von neuen Donoratomen sollte die Zähigkeit des Liganden erhöht werden. Nachfolgend sollte untersucht werden, ob die erhöhte Zähigkeit mit der Bildung mehrkerniger Komplexe einhergeht.

#### 1.2. Cyclische Triamine

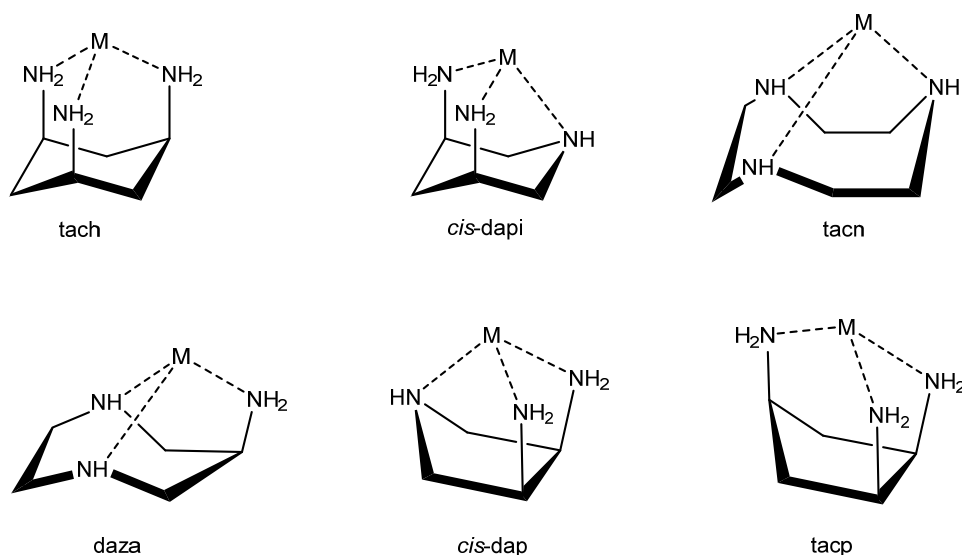
Die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Liganden leiten sich von dem Liganden *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (*cis*-dap) ab<sup>[5]</sup>. Dieser Ligand gehört zu der Klasse der cyclischen Triamine. Dieses Ligand-Grundgerüst kann eine faciale Koordination an ein Metallzentrum ermöglichen. Die Eigenschaften solcher cyclischen Triamine können durch Variation der folgenden Punkte beeinflusst werden:

- 1.) endo- oder exocyclische Anordnung der Stickstoffdonoren im Ring
- 2.) Ringgröße des cyclischen Grundgerüsts
- 3.) Größe der im Metallkomplex gebildeten Chelatringe (5 oder 6) und damit seine Stabilität<sup>[6]</sup>
- 4.) Art und Anzahl der Substituenten, welche eine Vororientierung der Aminogruppen beeinflussen

Diese Liganden bzw. ihre Übergangsmetallkomplexe wurden in den letzten Jahren schon bestens untersucht und werden zum Beispiel in verschiedenen Bereichen der Medizin, der Oxidationskatalyse sowie als Netzwurkbildner eingesetzt<sup>[7-10]</sup>.

Abbildung 1 zeigt eine bekannte Auswahl von cyclischen Triaminen die facial koordinieren können.

## 1. Einleitung



**Abbildung 1:** Die cyclischen Triamine *cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (*tach*), *cis*-3,5-Diaminopiperidin (*cis-dapi*)<sup>[11]</sup>, 1,4,7-Triazacyclononan (*tacn*), 1,4-Diazepan-6-amin (*daza*), *cis*-3,4-diaminopyrrolidin (*cis-dap*) und (*r*)-1,2,4-Triaminocyclopentan (*tacp*).

Zu denen am besten untersuchten Liganden der cyclischen Triamine gehört *cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (*tach*), der von Martin et al. schon 1957<sup>[12]</sup> synthetisiert und eingehend in Bezug auf sein Koordinationsverhalten von Schwarzenbach<sup>[13]</sup> et al. untersucht wurde. Ein weiterer literaturbekannter Vertreter ist der Ligand 1,4,7-Triazacyclononan (*tacn*). Dieser wurde von Koyama et al. 1972 synthetisiert<sup>[14]</sup>. Diese zwei Liganden sind schon länger literaturbekannt, während die Liganden 1,4-Diazepan-6-amin (*daza*)<sup>[15]</sup>, (*r*)-1,2,4-Triamino-cyclopentan (*tacp*)<sup>[16]</sup> und das cyclische Grundgerüst des Liganden dieser Arbeit *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (*cis-dap*)<sup>[17,18]</sup> erst in jüngster Zeit von der Arbeitsgruppe Hegetschweiler synthetisiert wurden. Diese Liganden können alle facial an Metallzentren koordinieren. Es gibt aber deutliche Unterschiede in ihren komplexchemischen Eigenschaften. So unterscheiden sich die einzelnen Komplexbildungskonstanten von Cu(II) und Zn(II) sehr groß. Die Stabilitätskonstante des ML-Komplexes von Cu(II) mit *tacn* ( $\log \beta_{110} = 15,4$ )<sup>[19]</sup> ist um fünf Einheiten größer als die mit *tach* ( $\log \beta_{110} = 10,07$ )<sup>[19]</sup>. Bei Zn(II) ist auch ein Unterschied von 5 Einheiten zu beobachten. Dieser Unterschied kann zum einen mit dem cyclischen Grundgerüstes erklärt werden und zum anderen mit dem Bindungsbeitrag von exo- bzw. endocyclischen Aminen. *Tacn* verfügt über ein flexibles neungliedriges Grundgerüst, welches nur endocyclische Amine besitzt, die Chelat 5-Ringe ausbilden. *Tach* hingegen besteht aus einem starren Cyclohexangrundgerüst mit exocyclischen Aminen welche Chelat 6-Ringe ausbilden können. Die größere Flexibilität besitzt das *tacn*, das auch mit größeren Metallionen



## 1. Einleitung

Komplexe bilden kann<sup>[20]</sup>. Wie verhält es sich nun mit Liganden, die einen gemischten Donorsatz an Aminen (endo- und exocyclisch) aufweisen. Die Eigenschaften der Liganden *cis*-dapi<sup>[11]</sup>, daza<sup>[15]</sup> und *cis*-dap<sup>[18]</sup> wurden von der Arbeitsgruppe Hegetschweiler eingehend komplexchemisch untersucht und führten zu dem Ergebnis, dass die Ringgröße des Grundgerüsts des Liganden eine determinierende Rolle spielt. Während *cis*-dapi mit allen Aminen 3-fach koordiniert, kann *cis*-dap aufgrund seines starren Grundgerüsts meist nur 2-fach mit seinen exocyclischen Aminen koordinieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht ob mit Hilfe einer Derivatisierung des *cis*-dap und der damit verbunden Einführung neuer möglicher Koordinationsstellen, sich eine höhere Koordinationszahl darstellen lässt.

### 1.3. Derivate der cyclischen Triamine

Die komplexbildenden Eigenschaften der Liganden können durch Variation zusätzlich eingeführter Stickstoff- oder Sauerstoffdonoren beeinflusst werden. Durch die Einführung zusätzlicher Donorsubstituenten kann die Koordinationszahl erhöht werden. So könnte zum Beispiel die mögliche Koordination von *cis*-dap von einem dreizähligen auf einen sechszähligen Liganden erhöht werden. Die Wahl der Donoratome beeinflusst die komplexbildenden Eigenschaften der Liganden. Laut dem HSAB<sup>[21]</sup> Konzept sind Stickstoff- und Sauerstoffdonoren harte Donoren und Lewisbasen, wobei sich im direkten Vergleich die Aminfunktion weicher als die Hydroxyfunktion erweist. Also werden weichere Metallzentren eher an die Aminfunktion binden, härtere Metallzentren eher an die Sauerstofffunktion binden.

## 1. Einleitung

### 1.3.1. Substituenten mit zusätzlichen Stickstoffdonoren

Für die Einführung zusätzlicher Substituenten mit Stickstoffdonoren haben sich die Pyridylmethylderivate als geeignet erwiesen<sup>[22-24]</sup>. Diese werden durch Umsetzung mit Pyridin-2-carbaldehyd und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid dargestellt. Diese eingeführten neuen Stickstoffdonoren dienen als Basis für die Bildung von zusätzlichen Chelatringen.

In Abbildung 2 ist ein wichtiger Vertreter dieser Klasse, das N,N',N''-Tris-(2-pyridylmethyl)-all-*cis*-1,3,5-triaminocyclohexan (py<sub>3</sub>tach) dargestellt, welches aus dem *cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (tach) von Torti et al. synthetisiert wurde<sup>[23]</sup>. Sie haben belegt, dass dieses Derivat des tach durch Einführung der Pyridylmethylreste sechsfach an Metalle koordinieren kann.

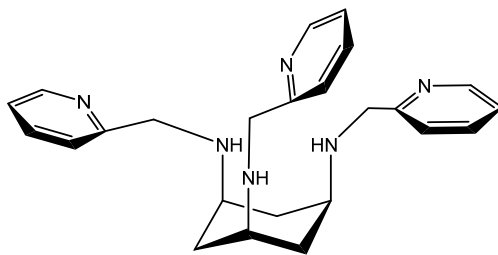
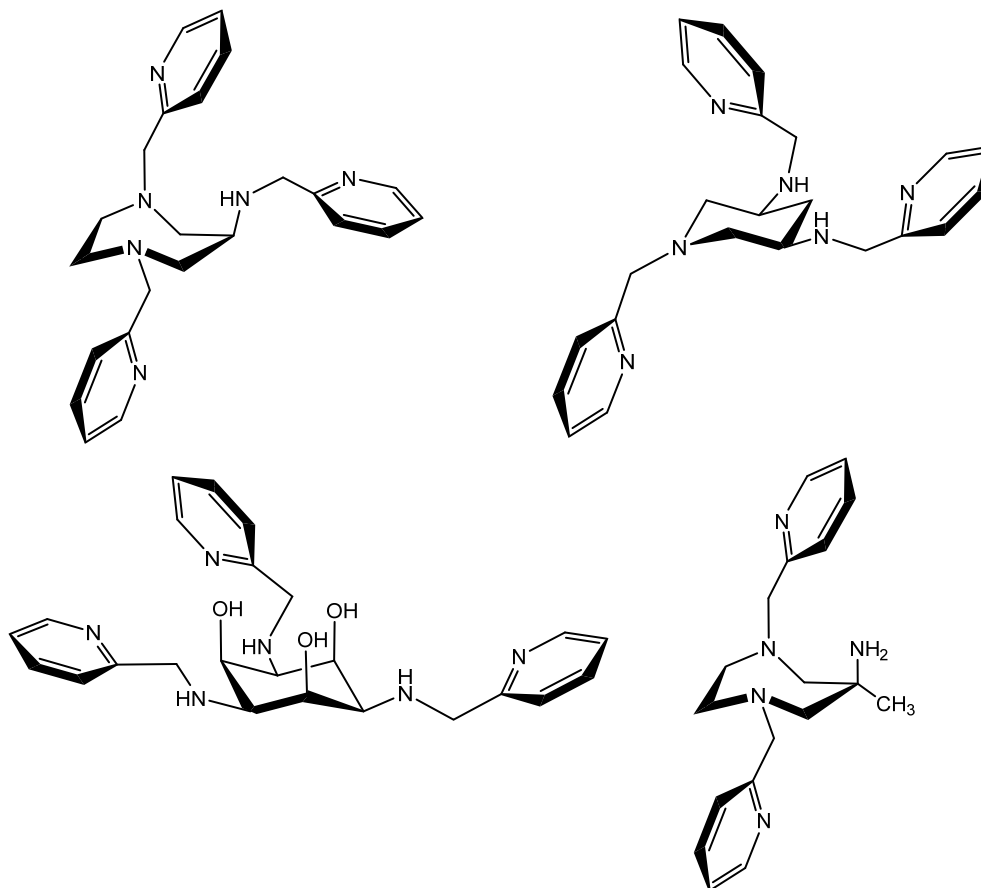


Abbildung 2: N, N', N''-Tris-(2-pyridylmethyl)-all-*cis*-1,3,5-triaminocyclohexan (py<sub>3</sub>tach)

Diese Verbindung könnte auch als Chelatbildner in der Medizin von großer Bedeutung sein. Torti et al. haben nachgewiesen, dass py<sub>3</sub>tach eine gute cytotoxische Wirkung auf Blasenkrebszellen aufweist. Sie erhofften sich einen klinischen Einsatz als Anti-Tumor Wirkstoff.

## 1. Einleitung

Weitere Beispiele der Pyridylmethylderivate von ausgewählten Liganden wurden von der Arbeitsgruppe Hegetschweiler beschrieben. Einige dieser Verbindungen sind in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3:** Bekannte Pyridylmethylderivate von daza (oben links), *cis*-dapi (oben rechts), taci (unten links) und aaz (unten rechts)

Neben den hier abgebildeten alkylierten Verbindungen wurden aber auch die einfach- bzw. zweifach alkylierten Verbindungen von daza, *cis*-dapi synthetisiert. Diese Liganden wurden vollständig charakterisiert und koordinationschemisch untersucht<sup>[24-26]</sup>.

## 1. Einleitung

### 1.3.2. Substituenten mit zusätzlichen Sauerstoffdonoren

Durch die Einführung zusätzlicher Sauerstoffdonoren an Amine können ebenfalls neue Koordinationsstellen geschaffen werden. Beispiel dafür ist die Alkylierung der Amine mit Carbonsäuren.

Einige dieser Carbonsäurederivate haben in der bildgebenden Diagnostik eine Anwendung als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) gefunden. In Abbildung 4 sind zwei Beispiele von Liganden dargestellt<sup>[27]</sup>.

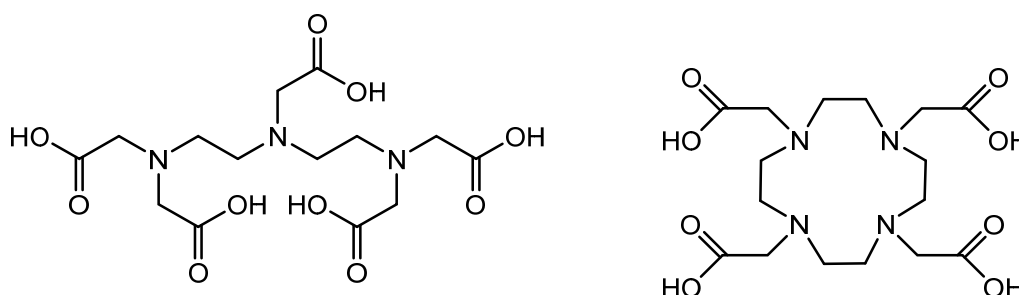


Abbildung 4: Die Liganden Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, links) und 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure (DOTA rechts)

Diese Liganden werden durch Umsetzung des Ligandgrundgerüsts Diethylentriamin bzw. Cyclen mit Bromessigsäure synthetisiert. Sie bilden mit seltenen Erden sehr stabile Metallkomplexe, die als Kontrastmittel eine breite Anwendung der MRT ermöglicht haben.

In dieser Arbeit wurden auch Carbonsäurederivate des *cis*-dap hergestellt, charakterisiert und komplexchemisch untersucht. Beispiele sind in Abbildung 5 zu sehen.

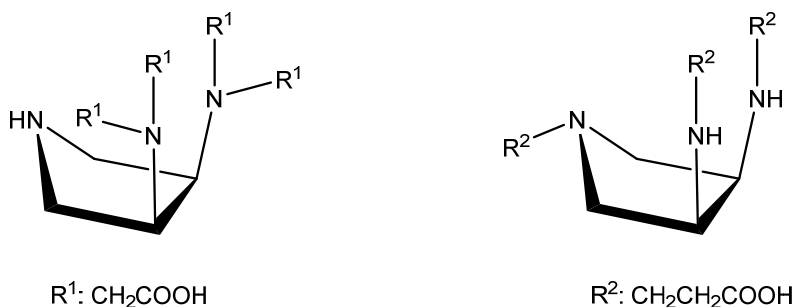


Abbildung 5: Die Liganden *cis*-dapta(links) und *cis*-daptp (rechts)

## 1. Einleitung

### 1.3.3. Brückenliganden zur Bildung mehrkerniger Komplexe

Untersuchungen von Kuppert<sup>[17]</sup> ergaben das *cis*-dap hauptsächlich über seine exocyclischen Amine an Metallzentren koordiniert (s. Abbildung 6).

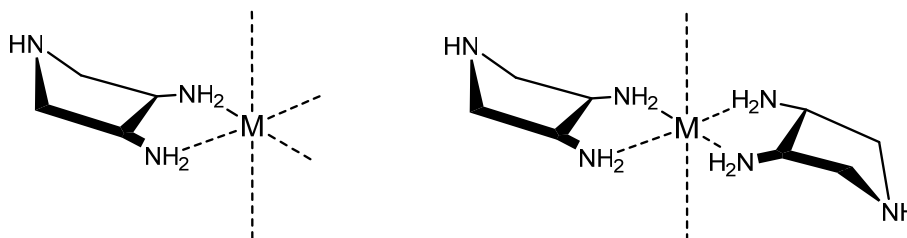


Abbildung 6: Koordination des *cis*-dap an Metallen

Dabei ist das endocyclische Amin nicht an der Koordination beteiligt und könnte eventuell für weitere Komplexbildung zu Verfügung stehen. Durch geeignete Einführung neuer Donoratome wäre der Ligand in der Lage als Brückenligand zu fungieren.

Der in dieser Arbeit hergestellte Ligand *cis*-daptp könnte die Voraussetzung als Brückenligand erfüllen. Durch Derivatisierung der Amine mit Propionsäureresten könnten Ketten- bzw. Netzwerkstrukturen aufgebaut werden. In Abbildung 7 sind drei Möglichkeiten dargestellt, wie solche Ketten- und Netzwerkstrukturen des *cis*-daptp aussehen könnten.

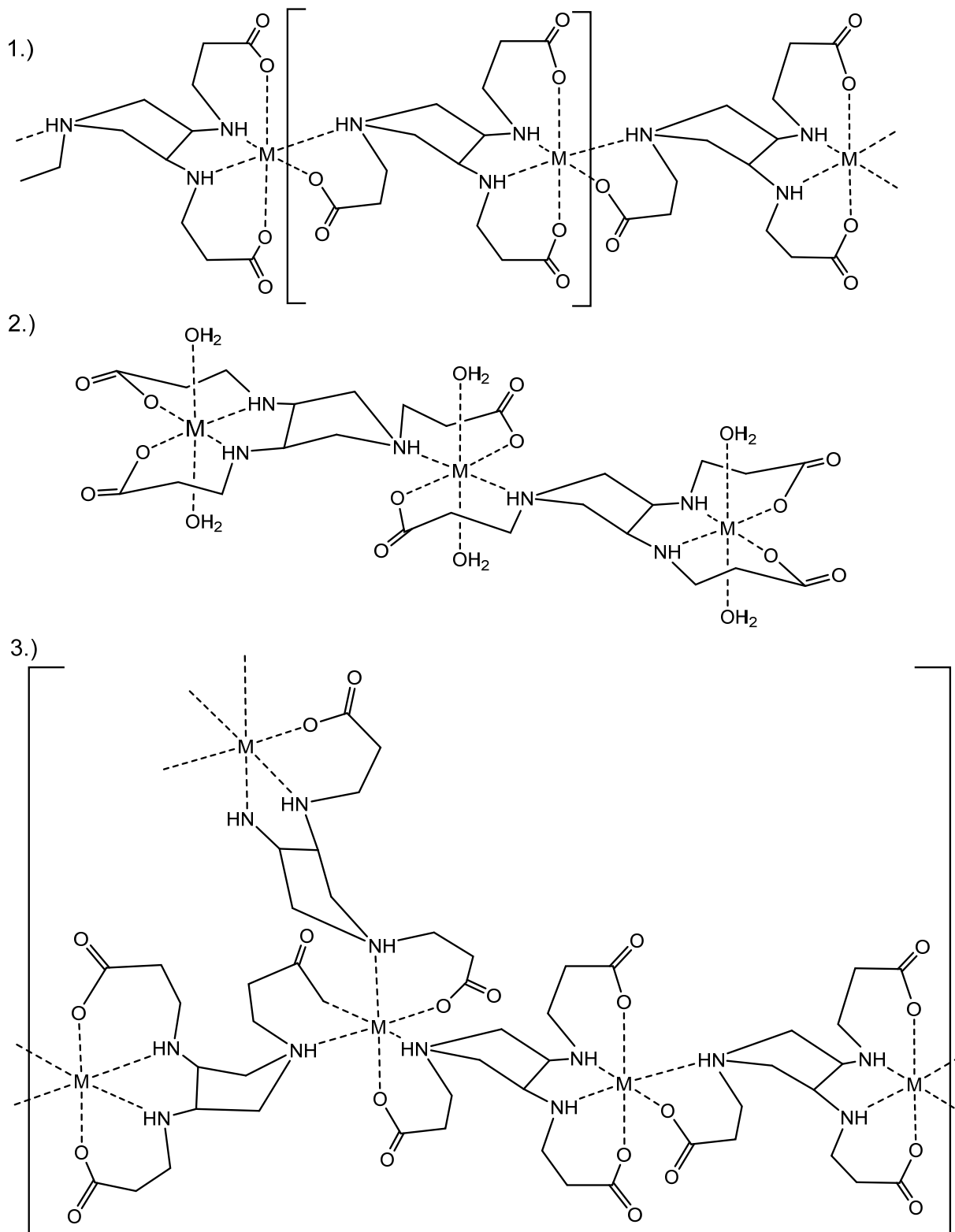
1.) Durch Koordination eines Metallzentrums an die exocyclischen Amino-Carboxylat-Gruppen bleiben zwei Wassermoleküle am Metall erhalten, die von einem nächsten Liganden, über eine endocyclische Amino-Carboxylat-Gruppe, angegriffen werden können. Dies ermöglicht eine lineare Netzwerkstruktur.

2.) Es ist ein abgeschlossener mehrkerniger Komplex im Metall-Ligand-Verhältnis von 3:2 zu sehen. Dieser könnte mit Metallen wie z.B. Pd(II), Pt(II) und Cu(II) sich bilden, welche eine quadratisch planare Koordination eingehen können.

3.) Zu sehen ist eine Raumnetzstruktur, bei der drei Liganden jeweils über die endocyclische Amino-Carboxylat-Gruppe an ein Metallzentrum koordiniert. Ausgehend von diesem Verzweigungspunkt können durch Koordination der exocyclischen Amino-Carboxylat-Gruppen lineare Ketten, in jeweils eine Raumrichtung, gebildet werden.

## 1. Einleitung

Es galt im Folgenden zu überprüfen ob die hergestellten Liganden in der Lage sind solche Strukturen aufzubauen.



**Abbildung 7: Mögliche mehrkernige Strukturen des *cis*-dapt.**  
**Oben:** lineare Netzwerkstruktur mit einem MLH=110-Teilchen als Kettenglied  
**Mitte:** mehrkerniger Komplex MLH = 320  
**Unten:** Raumnetzstruktur

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.1. Der Ligand *cis*-dap

*Cis*-3,4-Diaminopyrrolidin wurde in Anlehnung an die 6-stufige Synthesevorschrift von D. Kuppert<sup>[17,18]</sup> hergestellt. Bei der Synthese wurde vom käuflich erworbenen 3-Pyrrolin (85% 3-Pyrrolin/15% Pyrrolidin) ausgegangen. Das vollständige Syntheseschema ist in Abbildung 8 dargestellt.

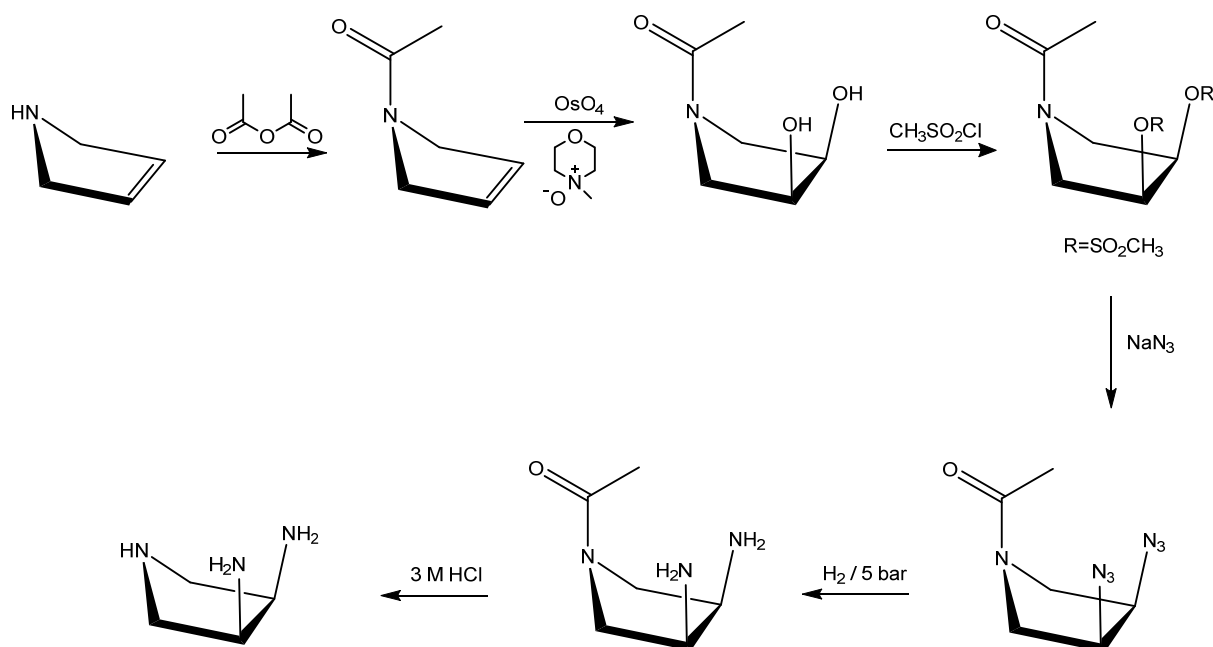


Abbildung 8: Syntheseschema von *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin

Zunächst wurde die sekundäre Aminogruppe durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid geschützt. Anschließend wurde die Doppelbindung des Amids mit Hilfe katalytischen Mengen von  $\text{OsO}_4$  in einem Aceton Wasser Gemisch selektiv *cis*-dihydroxyliert. Als Reoxidationsmittel wurde N-Methylmorpholin-N-oxid<sup>[28]</sup> verwendet. Nach der *cis*-Dihydroxylierung wurde das  $\text{OsO}_4$  mit Natriumdisulfit in eine nicht flüchtige Spezies reduziert und die schwefelsaure Lösung mit Hilfe von Kationen- und Anionenaustauscher-chromatographie aufgereinigt. Reste des Pyrrolidin konnten zuvor durch Extraktion mit Dichlormethan entfernt werden. Das erhaltene Öl besteht

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

nur noch aus 1-Acetyl-*cis*-3,4-pyrrolidindiol, welches rein und in einer Ausbeute von 51 % erhalten werden konnte.

Im nächsten Schritt wurden die beiden Hydroxygruppen in bessere Abgangsgruppen umgewandelt, dies geschah durch Umsetzung mit Methansulfonsäurechlorid. Die Synthese gelang mit einer Ausbeute von 87 %.

In einer nucleophilen S<sub>N</sub>2-Reaktion wurden die Sulfonsäuregruppen im Anschluss mit NaN<sub>3</sub> in DMF in das gewünschte *cis*-Azid überführt. Da organische Azide potentielle Sprengstoffe sind, wurde auf eine Isolierung von diesem verzichtet und das Produkt direkt zur Hydrierung in einen Autoklaven gegeben. Die Hydrierung erfolgt ohne Druckabfall, da pro verbrauchtem Mol Wasserstoff ein Mol Stickstoff entsteht<sup>[29]</sup>. Durch mehrmaliges Austauschen des Wasserstoff / Stickstoffgemisches wurde gewährleistet, dass immer genügend Wasserstoff zum Hydrieren zur Verfügung stand. Nach 24 Stunden ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Der Katalysator wurde entfernt und die Lösung mittels Kationenaustauscherchromatographie gereinigt, dabei wird das bei der Hydrierung aus DMF entstehende Dimethylamin entfernt. Dieses ist in der 0,5 M HCl Fraktion enthalten wobei das gewünschte Produkt in der 3 M Fraktion enthalten ist.

Zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde das Produkt in 3 M HCl eine Stunde bei 100 °C erhitzt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Kationenaustauscherchromatographie und das gewünschte Produkt ist in der 3 M HCl Fraktion erhalten. Durch Kristallisation aus konzentrierter HCl konnte das Trihydrochlorid des *cis*-dap erhalten werden. Die Gesamtausbeute über die Reaktionssequenz betrug 27 %.



## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2. Synthese neuer Liganden durch Derivatisierung von *cis*-dap

#### 2.2.1. Der Ligand *cis*-daptpn

Ausgehend vom deprotonierten *cis*-dap konnte durch Alkylierung der Stickstoffe mit Acrylnitril der Ligand *cis*-daptpn erhalten werden. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Whitmore et al.<sup>[30]</sup> Der deprotonierte Ligand *cis*-dap wurde in wasserfreiem Methanol gelöst und mit zehn Äquivalenten Acrylnitril versetzt. Bei der Reaktion greift das Amin in einer 1,4-Michaels-Addition<sup>[31]</sup> am alpha-beta ungesättigten Nitril an. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der erhaltene Ligand mit Hexan und Diethylether mehrmals gewaschen und 24 h am Hochvakuum getrocknet. Das Syntheschema ist in Abbildung 9 dargestellt.

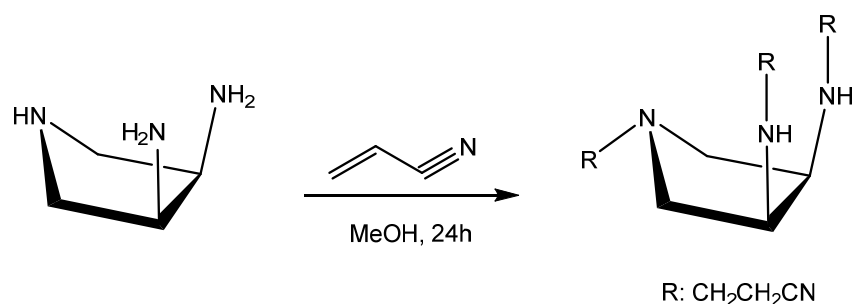


Abbildung 9: Syntheschema *cis*-daptpn

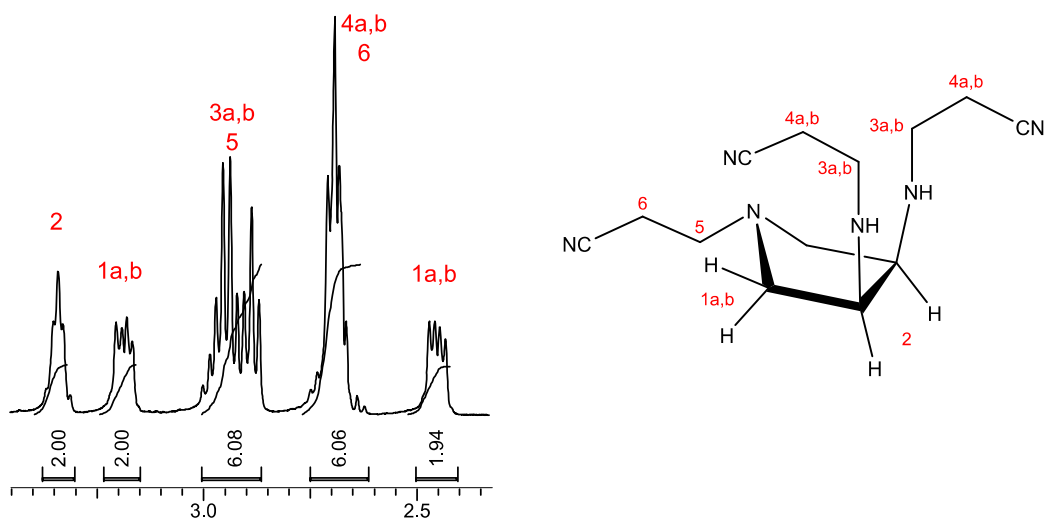


Abbildung 10: <sup>1</sup>H-Spektrum von *cis*-daptpn in D<sub>2</sub>O, δ [ppm]

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

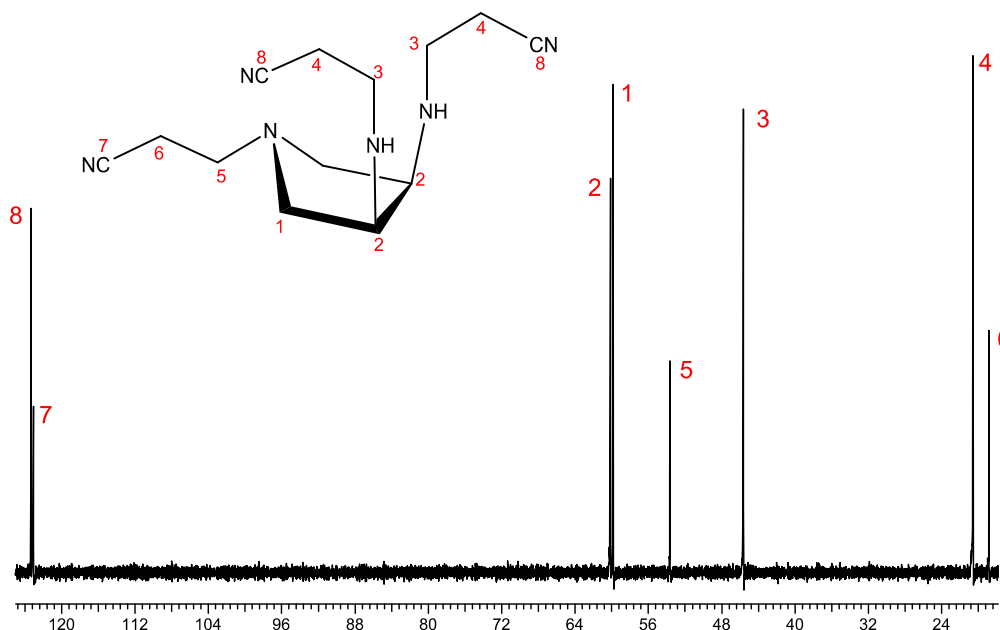


Abbildung 11: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von *cis*-daptpn in D<sub>2</sub>O, δ[ppm]

Der Ligand wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und konnte rein erhalten werden. Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen die Signalzuordnungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren in D<sub>2</sub>O. Der Ligand weist in Lösung eine C<sub>s</sub>-Symmetrie auf, daher müssten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neun und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum acht Signale abgebildet sein. Durch Messung eines Dept-135 Spektrums konnte Signal 2 der CH-Gruppen im Pyrrolidinring eindeutig zugeordnet werden, da diese nicht phasenverschoben ist. Die Protonen H2 konnten durch die Kopplung im CH-COSY Spektrum den Kohlenstoffen C2 zugeordnet werden. Benachbart zu den CH-Gruppen sind die CH<sub>2</sub>-Gruppen im Ring (Signal 1). Diese Zuordnung konnte mittels CH-Longrange Messungen bestätigt werden (Kopplung C2/H1a,b bzw. C1/H2). Mittels des CH-COSY Spektrums konnten nun die Protonen H1a,b den Kohlenstoffen C1 zugeordnet werden. Signal 5 konnte mit Hilfe eines CH-Longrange Spektrum der ersten CH<sub>2</sub>-Gruppe des Propionitrilrestes in Nachbarschaft zum tertiären Amin zugeordnet werden (Kopplung C1/H5 bzw. C5/H1a,b). Mittels HH-COSY und CH-Longrange Spektren konnte Signal 6 als CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zu Signal 5 identifiziert werden. Durch Kopplung im CH-Longrange Spektrum konnte Signal 7 der Nitrilgruppe (Kopplung C7/H6) zugeordnet werden. Des Weiteren konnten mittels CH-Longrange Spektren das Signal 3a,b ermittelt werden. Diese sind die CH<sub>2</sub>-Gruppen in Nachbarschaft zu den sekundären Aminen des Propionitrilrestes und ist

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

an der Kopplung von C2/H3a,b bzw. C3/H2 zu erkennen. Die darauffolgende Zuordnung der H3a,b Protonen erfolgte mittels CH- und HH-COSY Spektren. Die Zuordnung des Signals 4a,b erfolgte ebenfalls durch CH-Longrange Spektren, die eine Kopplung zwischen C3 und H4a,b bzw. C4 und H3a,b aufweist und sind die CH<sub>2</sub>-Gruppen in Nachbarschaft zu Signal 3. Die Protonen H4a,b wurden mit HH- und CH-COSY Spektren bestätigt. Fehlen nur noch die Nitrilgruppen (Signal 8), die auch mittels CH-Longrange Messungen (Kopplung C8/H4a,b) zugeordnet werden konnten.

### 2.2.2. Der Ligand *cis*-daptp

Der Ligand *cis*-daptp wurde ausgehend von *cis*-daptpn mittels einer basischen Hydrolyse hergestellt, bei der die Nitrilgruppen in Carboxylatgruppen umgewandelt werden. Eine Hydrolyse im sauren Medium wurde nicht durchgeführt, da dies Frau Lauria in ihrer Dissertation erfolglos mit dem Liganden tacitpn versucht hatte. Dort hatte diese Hydrolyse zu einer Retro-Michael-Addition geführt<sup>[32]</sup>. Dabei wurden die Nitrilgruppen wieder abgespalten.

*Cis*-daptpn wurde mit 25%iger NaOH Lösung versetzt und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurden die Nitrilgruppen in Carboxylatgruppen umgesetzt. Das Produkt wurde mittels Kationenaustauscherchromatographie gereinigt und der Ligand konnte rein in der Hydrochloridform erhalten werden<sup>[1]</sup>. Das Syntheschema ist in Abbildung 12 dargestellt.

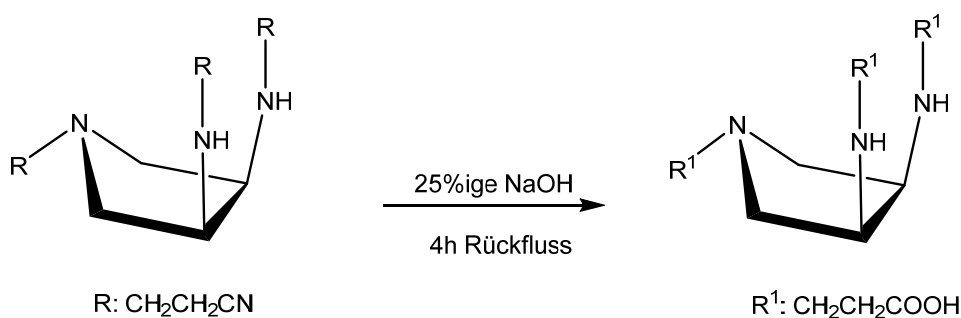


Abbildung 12: Syntheschema *cis*-daptp

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

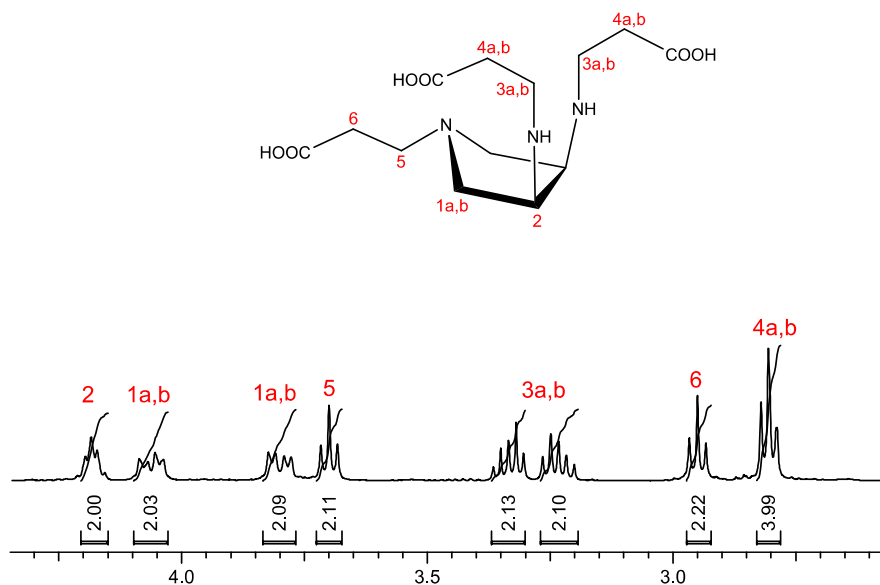


Abbildung 13 :  $^1\text{H}$ -Spektrum von *cis*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

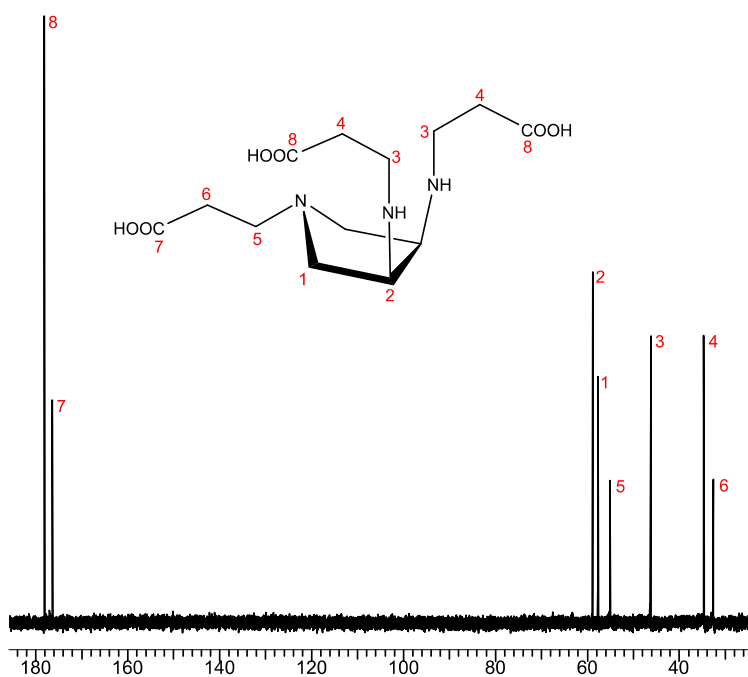


Abbildung 14:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *cis*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

Da der Ligand *cis*-daptp noch nicht literaturbekannt ist, wurde eine Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden ein- sowie zweidimensionale- Spektren aufgenommen und die Signale eindeutig zugeordnet. Da der Ligand in Lösung eine  $\text{C}_S$ -Symmetrie aufweist sind im  $^1\text{H}$ -Spektrum 9 und im

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

$^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 13, Abbildung 14) 8 Signale zu erwarten. Durch Messung eines Dept-135 Spektrums konnte Signal 2 der CH-Gruppen im Pyrrolidinring zugeordnet werden, da diese nicht phasenverschoben ist. Die Protonen H2 konnten durch die Kopplungen im CH-COSY Spektrum den Kohlenstoffen C2 zugeordnet werden. Benachbart zu den CH-Gruppen sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Ring (Signal 1). Diese Zuordnung konnte mittels eines CH-Longrange Spektrums bestätigt werden, da eine Kopplung zwischen C1/H2 bzw. C2/H1a,b vorliegt. Mit Hilfe des CH-COSY Spektrums konnten nun die Protonen H1a,b den Kohlenstoffen C1 zugeordnet werden. Des Weiteren wurde die Zuordnung des H1a,b durch eine  $^3\text{J}$ -Kopplung im HH-COSY mit H2 bestätigt. Signal 5 konnte mittels eines CH-Longrange Spektrum der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Propionsäurerestes in Nachbarschaft zum tertiären Amin zugeordnet werden. Es liegt eine Kopplung zwischen C1 und H5 bzw. C5 und H1a,b vor, womit die  $\text{CH}_2$ -Gruppe eindeutig beschrieben ist. Mittels HH-COSY - ( $^3\text{J}$ -Kopplung H5 und H6) und CH-Longrange Spektren (Kopplung C5 und H6 bzw. C6 und H5) konnte Signal 6 als  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Nachbarschaft zu Signal 5 identifiziert werden. Durch Kopplung im CH-Longrange Spektrum der Signale C7 und H6 konnte die Carbonsäuregruppe (Signal 7) zugeordnet werden. Des Weiteren konnte mittels des CH-Longrange Spektrums die Signale 3a und b ermittelt werden. Diese sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Nachbarschaft zu den sekundären Aminen des Propionsäurerestes und ist an der Kopplung von C2 zu H3a,b bzw. C3 zu H2 zu erkennen. Die darauffolgende Zuordnung der H3a,b Protonen erfolgte mittels CH- und HH-COSY Spektren. Die Zuordnung der Signale 4a,b erfolgte ebenfalls durch CH-Longrange Spektren, die eine Kopplung zwischen C3 und H4a,b bzw. C4 und H3a,b aufweist. Die Protonen H4a,b wurden mit CH- bzw. HH-COSY Spektren bestätigt. Fehlen nur noch die Carbonsäuren (Signal 8), die auch mittels CH-Longrange Messungen (Kopplung C8 zu H4a,b) zugeordnet werden konnten.

### 2.2.2.1. Potentiometrische Titration

Zunächst wurde der Ligand *cis*-daptp mit Hilfe kontinuierlicher potentiometrischer Titrations untersucht. Theoretisch sollte der Ligand sechs  $\text{pK}_\text{s}$ -Werte besitzen. Da der zu untersuchende Ligand in der Hydrochloridform hygroskopisch war, wurde für alle Messungen eine Stammlösung verwendet. Den genauen Gehalt der

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Stammlösung wurde mit mehreren Säure-Base Titrationen ermittelt. Zu Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurden jeweils 1 mM Lösungen des Liganden verwendet und eine Ionenstärke von 0,1 M mittels KCl als Inertelektrolyt eingestellt. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25 °C und es wurde alkalimetrisch 0,1M KOH titriert. Die Ergebnisse, sowie die Titrationsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1 : Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $=-\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von *cis*-daptp bei T=25°C**

Methoden	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M
c (Ligand) [mmol/l]	1
c (Protonen) [mmol/l]	6
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	81
Gesamtzugabe [ml]	2,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,8 – 10,9
Anzahl der Messungen n	6
	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1}$	< 2
$pK_{S,2}$	2,98(2)
$pK_{S,3}$	3,52(1)
$pK_{S,4}$	4,44(1)
$pK_{S,5}$	6,22(1)
$pK_{S,6}$	9,38(1)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

Der  $pK_{S,1}$ -Wert konnte nicht exakt bestimmt werden und die Konstante kann nur mit < 2 beziffert werden. Die Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp in wässriger Lösung ist in Abbildung 15 dargestellt.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

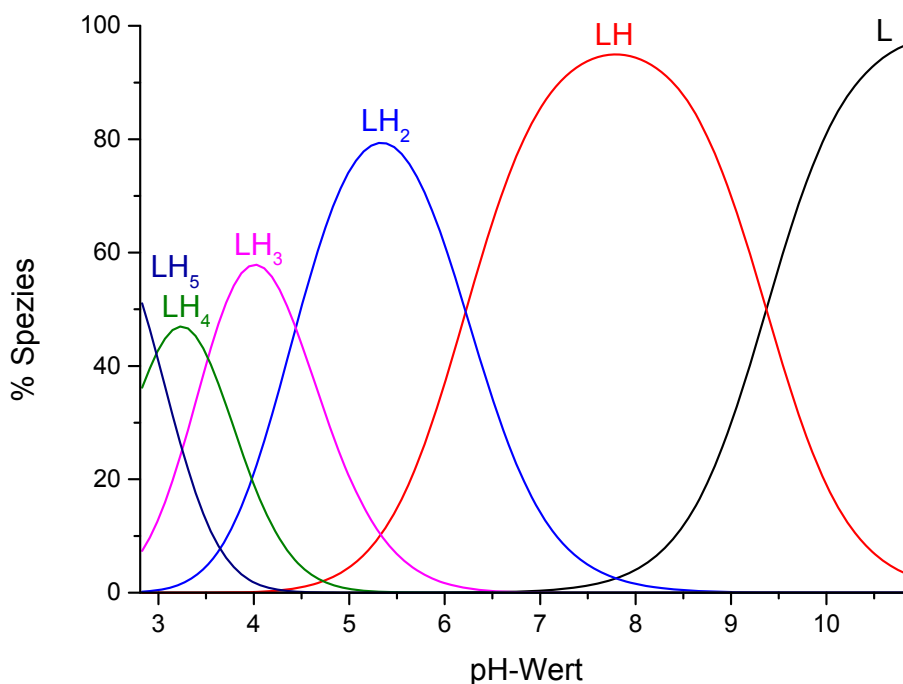


Abbildung 15: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit  $[L]_t = 1 \text{ mM}$

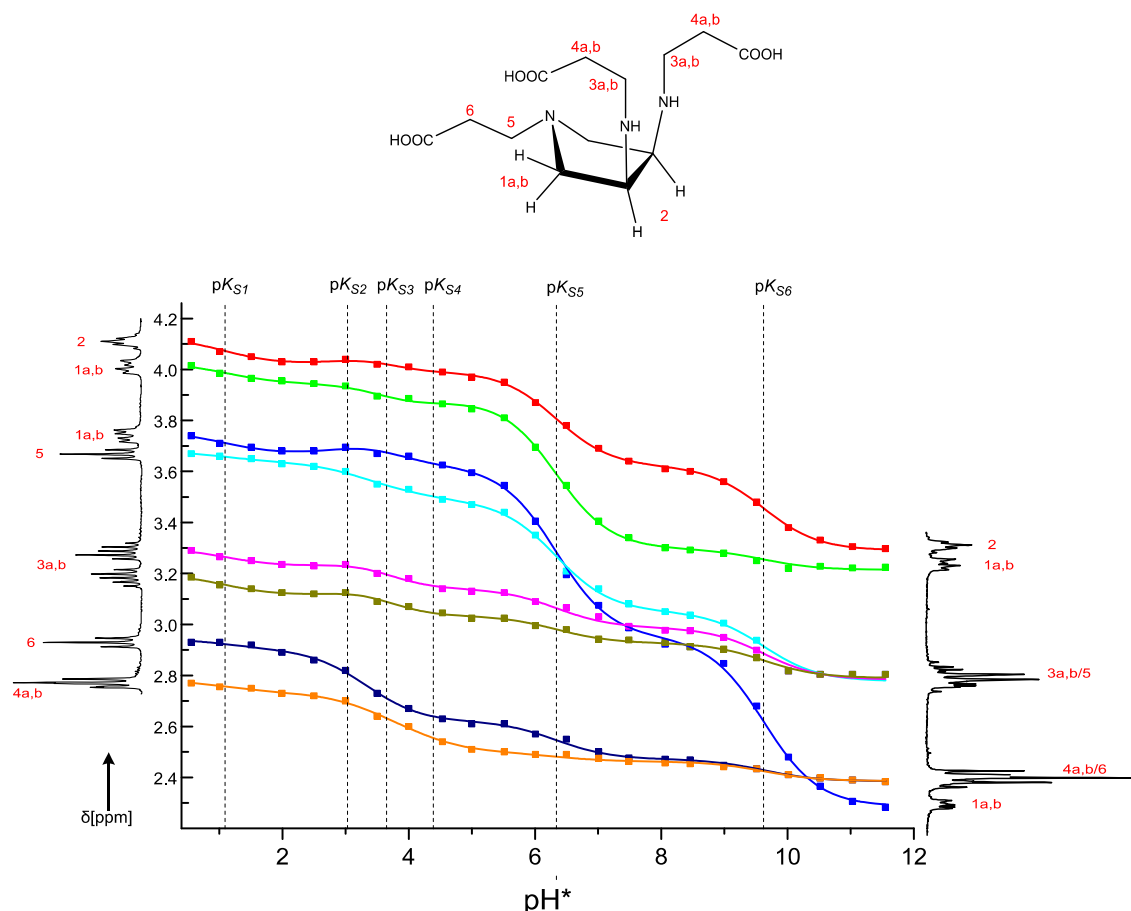
### 2.2.2.2. NMR- Titration

Um die Ergebnisse der potentiometrischen Titration zu bestätigen wurde eine zweite Methode durchgeführt, die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration. Bei dieser Messung macht man sich den Vorgang zunutze, dass bei der Protonierung eines Liganden die nicht labilen Wasserstoffatome in der Nähe eines basischen Zentrums entschirmt und ihre Resonanzen zu tieferen Feld verschoben werden. Dieser Effekt wirkt sich stärker aus auf Protonen, welche sich in der Nachbarschaft zu einer protonierten Gruppe sich befinden. So ist es auch möglich Rückschlüsse auf den Ort der Protonierung zu ziehen.

Zur Durchführung der NMR-Titration wurden 818 mg des Liganden *cis*-daptp sowie TMSP als Referenzsubstanz in 14 ml  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Die Einstellung des pH\* (= angezeigter Wert des pH-Meters, siehe auch Kapitel 5.2) erfolgte mit NaOD (1M) und DCI (1M) in Schritten von 0,5 pH\*- Einheiten.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Da es bei einigen Spektren zur Überlagerung der Signale kam wurden zusätzlich HH-COSY-Spektren aufgenommen, die eine genauere Zuordnung der Signale ermöglichen. Die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurden mit dem Programm NMR-Titration<sup>[34]</sup> durchgeführt, dabei wurden als Startwerte die Werte der potentiometrischen Titration als Referenz genommen.



**Abbildung 16:** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanzen des *cis*-daptp von  $pH^*$  mit Zuordnungsschema. Symbole entsprechen den gemessenen Werten, die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten FIT. Gestrichelte senkrechte Linien markieren die Lage der  $pK_S$ -Werte.

Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse inklusive der berechneten  $pK_S$ -Werte der NMR-Titration von *cis*-daptp. Auffällig ist hierbei dass die Signale 1a,b einen sehr unterschiedlichen Verlauf haben, obwohl die Wasserstoffe am gleichen Kohlenstoffatom sitzen. Die Signalzuordnung wurde mittels HH-COSY-Spektren bestätigt. Der gleiche Effekt konnte Dirk Kuppert<sup>[17]</sup> auch beim Grundkörper des



## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Liganden, dem *cis*-dap ebenfalls beobachten. Die Ergebnisse der NMR-Titration sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2:**  $pK_S$ -Werte von *cis*-dapt sowie die Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung der NMR-Titration erhalten wurden

	Protonenresonanz $\delta$ [ppm]								$pK_S$ -Wert <sup>[a]</sup>
	2	1a,b	1a,b	5	3a,b	3a,b	6	4a,b	
L	3,29	3,21	2,29	2,77	2,78	2,79	2,40	2,39	
LH	3,62	3,30	2,95	3,05	2,99	2,93	2,47	2,46	<b>9,62(2)</b>
LH <sub>2</sub>	3,99	3,88	3,61	3,48	3,14	3,03	2,62	2,50	<b>6,34(2)</b>
LH <sub>3</sub>	3,99	3,85	3,64	3,51	3,15	3,04	2,64	2,59	<b>4,39(1)</b>
LH <sub>4</sub>	4,06	3,93	3,72	3,57	3,25	3,14	2,75	2,68	<b>3,65(1)</b>
LH <sub>5</sub>	4,02	3,95	3,67	3,64	3,23	3,11	2,90	2,73	<b>3,03(2)</b>
LH <sub>6</sub>	4,13	4,03	3,76	3,68	3,31	3,20	2,96	2,78	<b>1,09(1)</b>

[a] der  $pK_S$ -Wert der Spezies LH<sub>x</sub> bezieht sich auf die Reaktion LH<sub>x</sub> → LH<sub>x-1</sub> + H.  
Güte des Fits  $\sigma=0,015$

**Tabelle 3:** Vergleich  $pK_S$ -Werte des *cis*-dapt der potentiometrischen Titration und der NMR-Titration

	potentiometrische Titration	NMR- Titration
LH	9,38(1)	9,62(2)
LH <sub>2</sub>	6,22(1)	6,34(2)
LH <sub>3</sub>	4,44(1)	4,39(1)
LH <sub>4</sub>	3,52(1)	3,65(1)
LH <sub>5</sub>	2,98(2)	3,03(2)
LH <sub>6</sub>	< 2	1,05(1)

Tabelle 3 zeigt nun den Vergleich der gemessenen  $pK_S$ -Werte der potentiometrischen Titration sowie auch der NMR-Titration. Zu erkennen ist, dass sich die ermittelten  $pK_S$ -Werte der verschiedenen Messarten leicht unterscheiden. Dies ist durch mehrere Faktoren verursacht. Zum einen ist bei der NMR-Titration keine konstante Ionenstärke vorhanden. Des Weiteren wurde in deuterierten Lösemitteln gemessen. Berücksichtigt man diese Faktoren stehen die Messergebnisse beider Messverfahren im guten Einklang.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.3. Der Ligand *trans*-daptp

Der Ligand *trans*-daptp wurde ausgehend von *trans*-dap analog zum *cis*-daptp (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.2.) hergestellt. Der Unterschied beider Liganden besteht nur darin, dass die zwei sekundären Aminogruppen am Ring *cis* bzw. *trans* zueinander stehen. Wie in Abbildung 18 und Abbildung 19 zu sehen ist konnte der Ligand rein erhalten werden. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels Aufnahme von ein- und zweidimensionalen Spektren. Der Ligand konnte in einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Das Syntheschema ist in Abbildung 17 dargestellt.

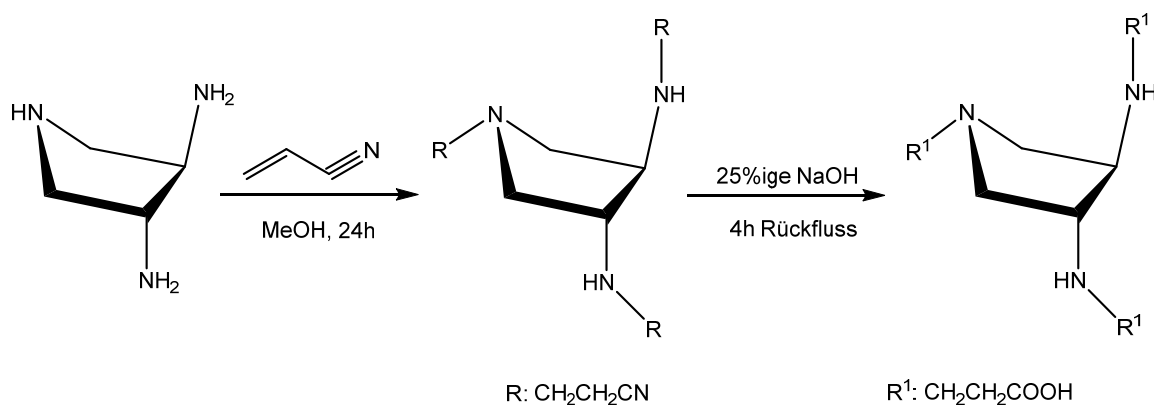


Abbildung 17: Syntheschema *trans*-daptp

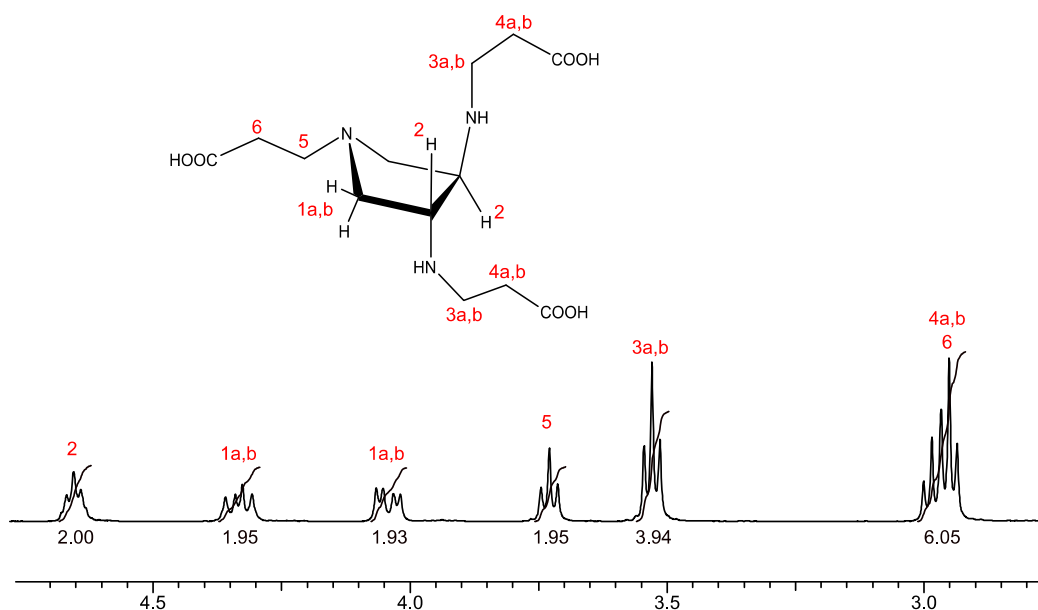


Abbildung 18:  $^1\text{H}$ -Spektrum von *trans*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ [ppm]

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

*Trans*-daptp besitzt im Festkörper eine  $C_1$ -Symmetrie. In Lösung kann das endocyclische Amin durchschwingen, wobei am Ende der Inversion eine Konstitution erreicht wird, die zur Ausgangslage identisch ist. Durch schnelles invertieren des freien Elektronenpaares des Stickstoffes im Ring entsteht ein gemittelttes Signal im NMR-Spektrum<sup>[35]</sup>. Durch diese Dynamik wird eine  $C_2$ -Symmetrie vorgetäuscht. Man erhält die beobachteten Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, die nun mit dem Molekül vereinbar ist. Durch Messung eines Dept-135 Spektrum konnte Signal 2 der CH-Gruppen im Ring zugeordnet werden, da diese nicht phasenverschoben ist. Die Protonen H2 konnten durch die Kopplungen im CH-COSY Spektrum den Kohlenstoffen C2 zugeordnet werden. Benachbart zu den CH-Gruppen sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Ring (Signal 1). Die Zuordnung konnte mittels eines CH-Longrange Spektrums bestätigt werden, da eine Kopplung zwischen C2 und H1 bzw. C1 und H2 vorliegt. Mit Hilfe des CH-COSY Spektrums konnten nun die Protonen H1 am Kohlenstoff C1 zugeordnet werden. Des Weiteren wurde die Zuordnung des H1 durch die  $^3\text{J}$ -Kopplung im HH-COSY Spektrum mit H2 bestätigt. Signal 5 konnte mittels eines CH-Longrange Spektrums der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Propionsäurerestes in Nachbarschaft zum tertiären Amin zugeordnet werden. Es liegt eine Kopplung zwischen C1 und H5 bzw. C5 und H1 vor, womit die  $\text{CH}_2$ -Gruppe eindeutig beschrieben ist. Mittels eines HH-COSY ( $^3\text{J}$ -Kopplung H5 und H6) und CH-Longrange Spektrum (Kopplung C5 und H6 bzw. C6 und H5) konnte Signal 6 als  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Nachbarschaft zu Signal 5 identifiziert werden. Wie im  $^1\text{H}$  Spektrum zu erkennen ist fallen die Signale aller  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die sich in Nachbarschaft zu den Carbonsäuren befinden zusammen. Durch Kopplung der Signale C7 und H6 bzw. C8 zu H4a,b im CH-Longrange Spektrum konnten die Carbonsäuregruppen zugeordnet werden. Des Weiteren konnten ebenfalls durch CH-Longrange Spektren die Signale 3a,b ermittelt werden. Diese sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Nachbarschaft zu den sekundären Aminen des Propionsäurerestes und ist an der Kopplung von C2 zu H3a,b bzw. C 3 zu H2 zu erkennen. Die Zuordnung des Signals 4a,b ist an der Kopplung zwischen C3 zu H4a,b bzw. C4 zu H3a,b im CH-Longrange festzumachen. Die Protonen H4a,b wurden mit CH- bzw. HH-COSY Spektren bestätigt.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

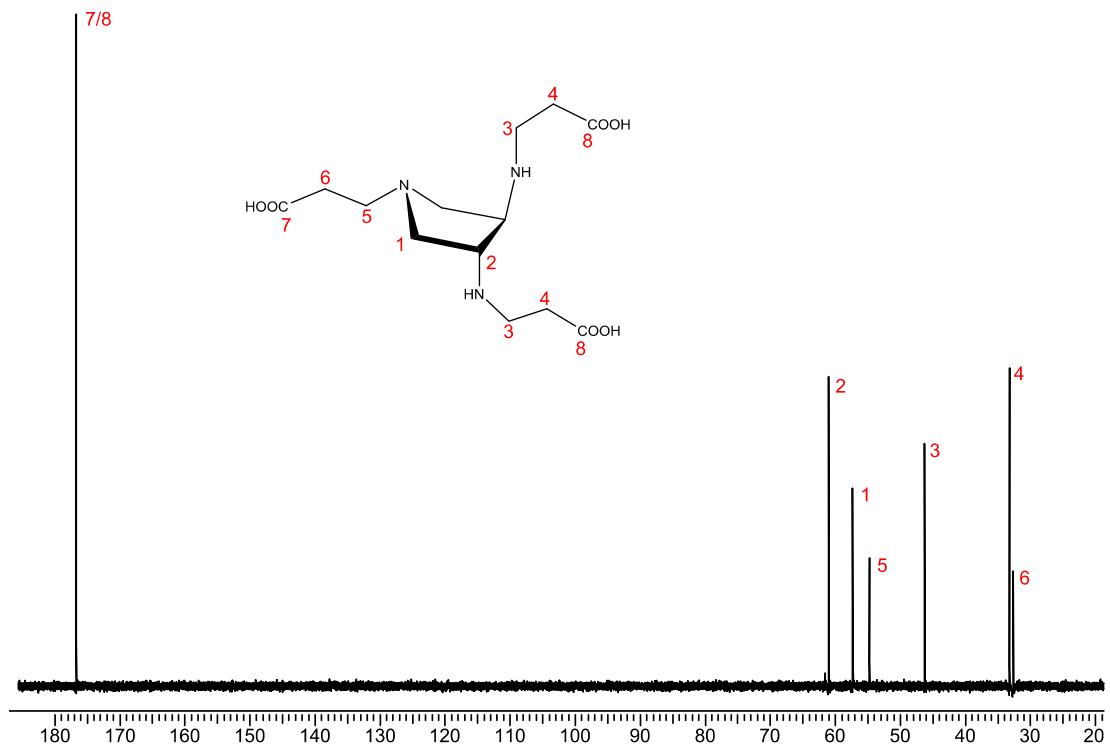


Abbildung 19: :  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *trans*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.3.1. Potentiometrische Titration

Die Bestimmung der individuellen Deprotonierungskonstanten von *trans*-daptp erfolgte mittels kontinuierlicher potentiometrischer Titration. Da der zu untersuchende Ligand hygroskopisch war, wurde für alle potentiometrischen Titrationsen eine gehaltsbestimmte Stammlösung verwendet. Die Ergebnisse, sowie die Titrationsparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $= -\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von *trans*-daptp bei T=25°C

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M
c (Ligand) [mmol/l]	1
c (Protonen) [mmol/l]	6
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	81
Gesamtzugabe [ml]	2,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,8 – 10,9
Anzahl der Messungen n	6
	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1}$	<2
$pK_{S,2}$	2,37(5)
$pK_{S,3}$	3,31(2)
$pK_{S,4}$	4,16(2)
$pK_{S,5}$	6,29(3)
$pK_{S,6}^-$	9,10(3)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Wie aus Tabelle 4 zu erkennen ist, konnte ein Wert für den  $pK_{S,1}$  nur mit  $<2$  angegeben werden. Der  $pK_{S1}$ -Wert ist zu sauer und konnte unter diesen Bedingungen nicht bestimmt werden. Die aus den berechneten Werten ermittelte Teilchenverteilung ist in Abbildung 20 dargestellt.

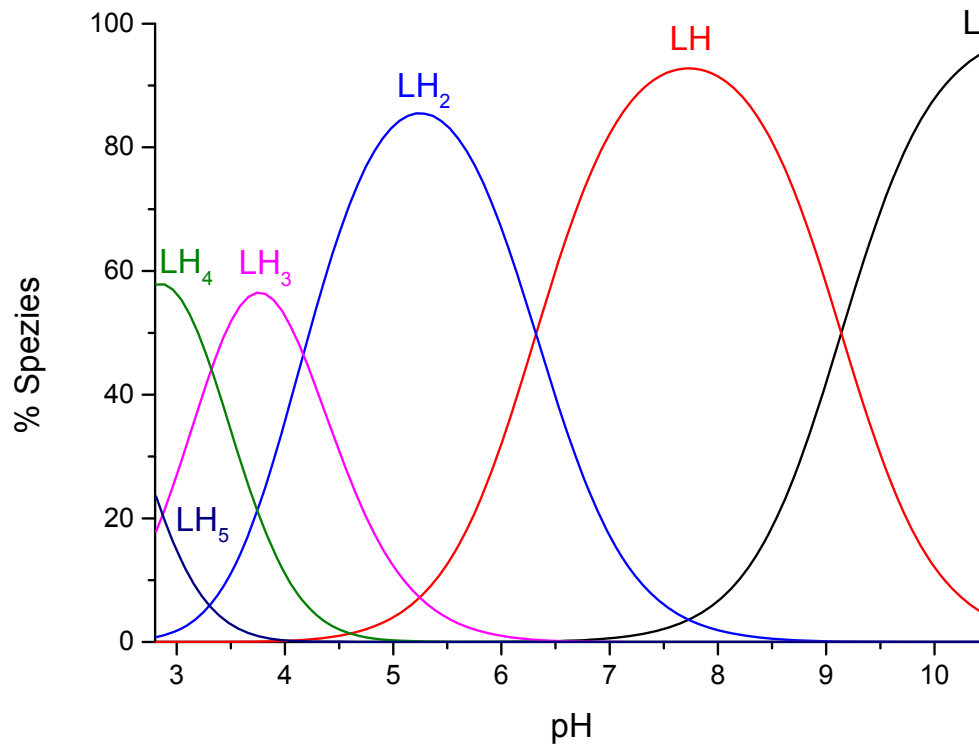


Abbildung 20: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden *trans*-daptp mit  $[L]_t = 1 \text{ mM}$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 5: Vergleich der  $pK_S$ -Werte von *cis*- und *trans*-daptp

	<i>cis</i> -daptp	<i>trans</i> -daptp
$pK_{S,6}$	9,38(1)	9,10(3)
$pK_{S,5}$	6,22(1)	6,29(3)
$pK_{S,4}$	4,44(1)	4,16(2)
$pK_{S,3}$	3,52(1)	3,31(2)
$pK_{S,2}$	2,98(2)	2,37(5)
$pK_{S,1}$	<2	<2

In Tabelle 5 sind die erhaltenen Ergebnisse der  $pK_S$ -Wert Bestimmungen von *cis*-daptp sowie auch *trans*-daptp zusammengefasst. Die  $pK_S$ -Werte des *trans*-daptp sind etwa gleich den  $pK_S$ -Werten von *cis*-daptp. Das liegt daran, dass das Cyclopentangrundgerüst in mehreren Konformationen vorliegen kann. Zum einen in einer Envelope- (Briefumschlag) zum anderen in einer Twist- Konformation. Die Energieunterschiede zwischen Envelope und Twist sind gering. Die beiden sterisch anspruchsvollen Reste der primären Aminogruppen werden sich jeweils in der energetisch günstigeren Form anordnen. Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, wäre das beim *trans*-daptp eine pseudo äquatoriale-äquatoriale (eq,eq) und nicht die energetisch ungünstigere axiale-axiale (ax,ax) Position. Beim *cis*-daptp nehmen die Reste an den Aminen eine pseudo axiale-äquatoriale (ax,eq) Position ein. Jedoch sind die beiden Anordnungen nicht identisch, sondern nur der Winkel zwischen den Resten ist sehr ähnlich. Das hat zur Folge, dass die gemessenen  $pK_S$ -Werte sich kaum voneinander unterscheiden.

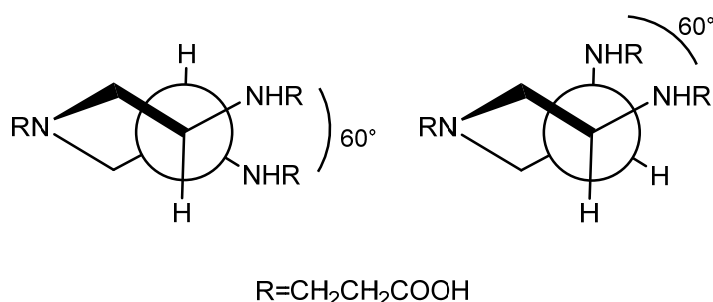


Abbildung 21: Newman-Projektion von *trans*-daptp (links) und *cis*-daptp (rechts).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.4. Der Ligand *cis*-dapte

Ein nächster Schritt zu Herstellung neuer Liganden war die Einführung von weiteren Resten am *cis*-dap<sup>[2]</sup>.

Nach Untersuchungen verschiedener Aminoborane <sup>[36]</sup> eignet sich PEMB am besten zur reduktiven Aminierung. *Cis*-dap wurde nun mit 3 Äquivalenten des Glykolaldehyd und vier Äquivalenten PEMB umgesetzt. Da die Reaktion säurekatalysiert ist wurden 3,5 Äquivalente konzentrierte Essigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur fünf Tage gerührt um einen vollständigen Umsatz zu erhalten.

Anschließend wurde mittels Kationenaustauscherchromatographie aufgereinigt. Es ist dabei zu beachten, dass das Harz vor der Eluierung mit mindestens 4 l 1M HCl gespült wird, um die entstandenen Verunreinigungen durch 5-Ethyl-2-Methylpyridin vom gewünschten Produkt zu trennen. Mittels CHN- und NMR-Analyse konnte das gewünschte Produkt in reiner Form charakterisiert werden. Die Ausbeute betrug 42%. Das Syntheschema ist in Abbildung 22 dargestellt.

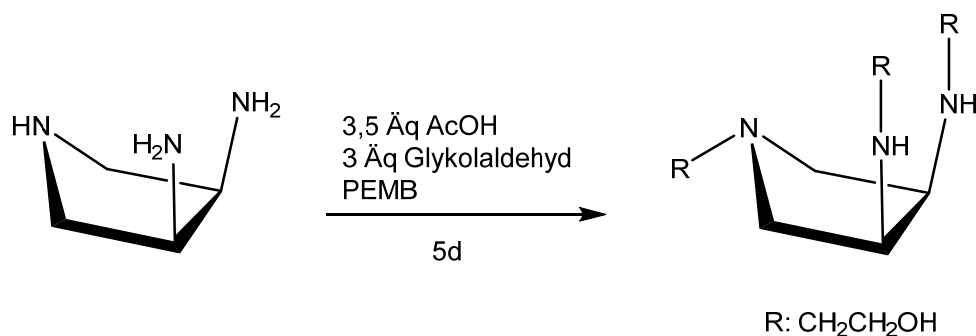


Abbildung 22: Syntheschema *cis*-dapte

Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen das <sup>1</sup>H-NMR sowie das <sup>13</sup>C-NMR von *cis*-dapte.



## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

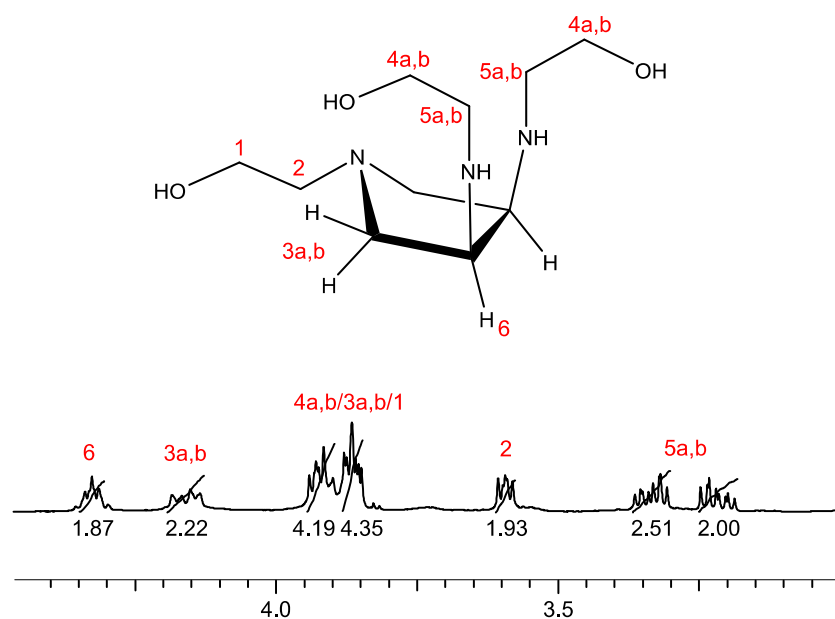


Abbildung 23:  $^1\text{H}$ -Spektrum von *cis*-dapte in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

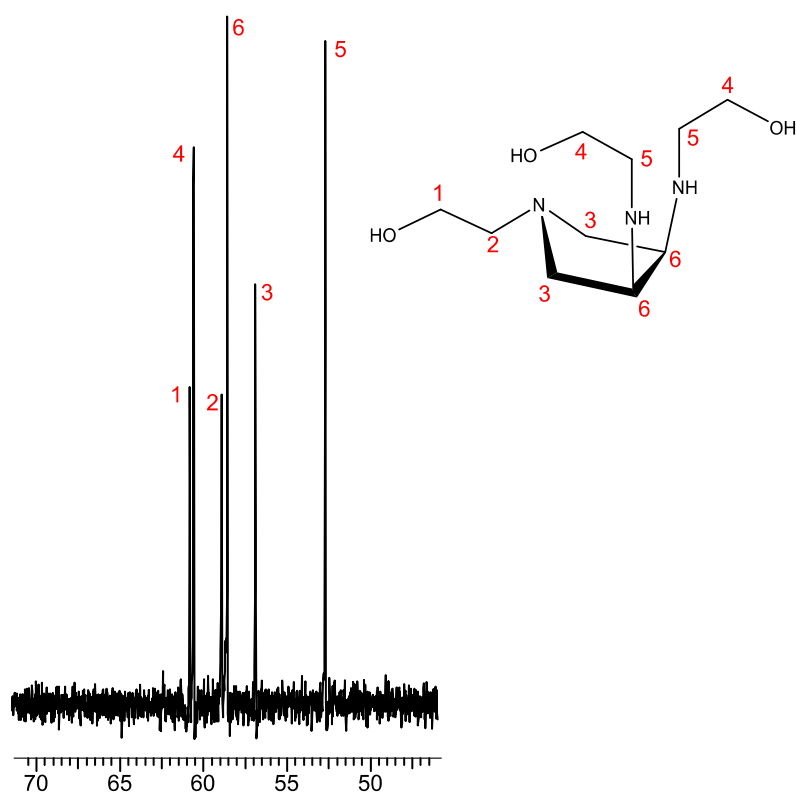


Abbildung 24:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *cis*-dapte in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

In den Spektren konnte Signal 6 durch Messung eines Dept-135 Spektrums eindeutig der CH-Gruppe im Pyrrolidinring zugeordnet werden, da dieses als einziges Signal nicht phasenverschoben ist. Durch Betrachtung des CH-COSY-Spektrum

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

konnte daraus folgend dann H6 zugeordnet werden. Benachbart zu der CH-Gruppe ist Signal 3 zu finden, welches durch HH-COSY- und CH-Longrange-Spektren bestätigt werden konnte. Mit Hilfe der CH-COSY Spektren konnte C3 zugeordnet werden. Signal 5 ist den CH<sub>2</sub>-Gruppen in Nachbarschaft zu den sekundären Aminen zuzuordnen. Die beiden Signale haben jeweils eine Integration von 2 und konnten mittels eines CH-COSY Spektrums einem C-Atom zugeordnet werden zusätzlich ist im CH-longrange eine Kopplung von C5 zu H6 bzw. von C6 zu H5a,b zu erkennen. Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe konnten anschließend durch HH-COSY-Messungen bestätigt werden, da sie untereinander koppeln. Nun konnte das Signal 4, welches sich in Nachbarschaft zu Signal 5 befindet, mittels CH-Longrange zugeordnet werden, da eine Kopplung des C5 mit H4a,b bzw. C4 mit H5a,b zu sehen ist. Die Protonen H4a,b konnten ebenfalls durch CH- und HH-COSY Spektren bestätigt werden. Fehlen nur noch die Signale 1 und 2. Signal 2 konnte zum einen durch die Integration von 2 und zum anderen durch die darauf folgenden HH- und CH-COSY Spektren zugeordnet werden. Bleibt nur noch Signal 1 übrig, dies ist die CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zu Signal 2. Dies konnte mittels CH-Longrange Messungen (Kopplung C2 zu H1 bzw. C1 H2) bestätigt werden. Mit den darauf folgenden CH- und HH- COSY Messungen konnten die Protonen zugeordnet werden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.4.1. Potentiometrische Titration

Die Bestimmung der individuellen Deprotonierungskonstanten von *cis*-dapte erfolgte mittels kontinuierlicher potentiometrischer Titration. Die Ergebnisse, sowie die Titrationsparameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Teilchenverteilung des Liganden ist in Abbildung 25 dargestellt.

**Tabelle 6 : Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $=-\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von *cis*-dapte bei T=25°C**

Methoden	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M
c (Ligand) [mmol/l]	1
c (Protonen) [mmol/l]	3
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	61
Gesamtzugabe [ml]	1,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	3,0 – 10,6
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1}$	<2
$pK_{S,2}$	5,20(1)
$pK_{S,3}$	8,48(1)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

Es konnten wie erwartet drei  $pK_S$ -Werte erhalten werden. Wobei der  $pK_{S,1}$ -Wert wieder nur als <2 genähert werden konnte.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

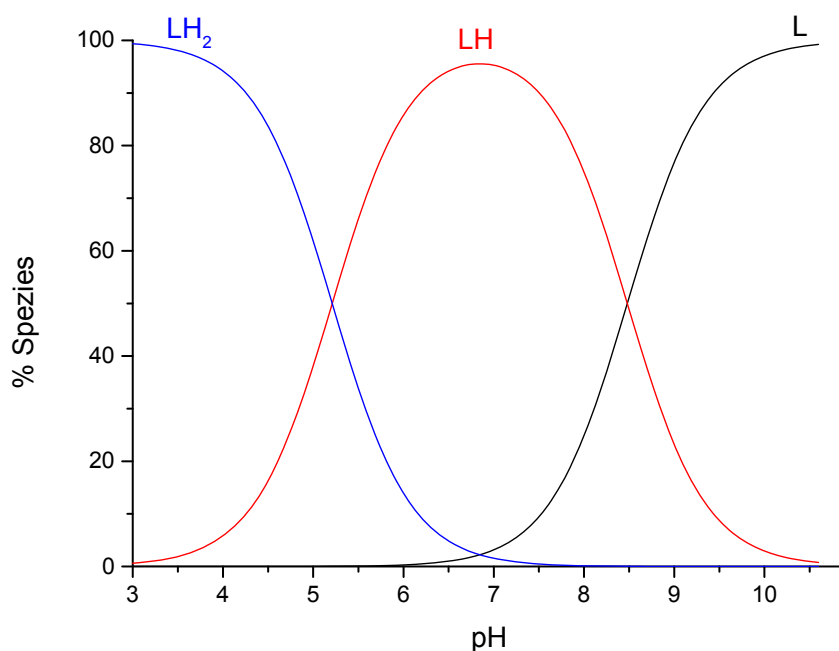


Abbildung 25 : Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden *cis-dapte* mit  $[L]_t = 1 \text{ mM}$

Tabelle 7: Vergleich der  $pK_S$ -Werte von *cis-dap* und *cis-dapte*

	<i>cis-dap</i> <sup>[17]</sup>	<i>cis-dapte</i>
$pK_{S,1}$	2,42(1)	<2
$pK_{S,2}$	6,25(1)	5,20(1)
$pK_{S,3}$	9,66(1)	8,48(1)

In Tabelle 7 ist ein Vergleich der  $pK_S$ -Werte von *cis-dap* und *cis-dapte* dargestellt. Wie zu sehen, sind die  $pK_S$ -Werte von *cis-dapte* saurer als die von *cis-dap*. Man sollte eigentlich annehmen, dass im wässrigen beim Übergang von einem primären zu einem sekundären Amin der  $pK_S$ -Wert größer werden sollte. Die Elektronendichte am Stickstoff sollte erhöht werden und damit auch die Basizität. Der Effekt, der die geringeren  $pK_S$ -Werte zu Folge hat, ist eine sterische Hinderung, die quasi auf der Rückseite des *cis-dapte* Spannung erzeugt und die Hybridisierung und damit die Basizität beeinflusst. („B-starin“)<sup>[6]</sup>. Ein weiterer Grund ist auch der elektronenziehende Effekt, der von der OH-Gruppe ausgeht. Dieser trägt, wenn auch schwach zur Verminderung der  $pK_S$ -Werte des *cis-dapte* gegenüber denen des *cis-dap* bei.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.5. Der Ligand *cis*-dapta

Die Synthese des Liganden *cis*-dapta erfolgte in Anlehnung an Florini et al.<sup>[37]</sup> aus dem Liganden *cis*-dap<sup>[3]</sup>. Die Derivatisierung von *cis*-dap erfolgte mit Bromessigsäureethylester und Kaliumphosphat in wasserfreiem Acetonitril. Die darauf folgende Hydrolyse wurde durch Umsetzung mit Salzsäure erreicht. Die Aufreinigung erfolgte mittels Kationenaustauscherchromatographie. Der Ligand wurde in der Hydrochloridform in einer Ausbeute von 35% erhalten. Abbildung 26 zeigt das Syntheschema zur Darstellung von *cis*-dapta.

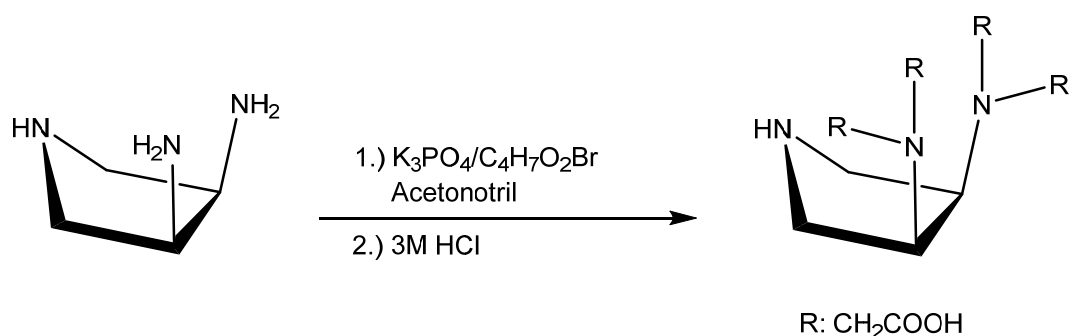


Abbildung 26: Reaktionsschema zur Darstellung von *cis*-dapta aus *cis*-dap

Da dieser Ligand noch nicht in der Literatur bekannt war, erfolgte eine Strukturaufklärung mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Anhand der Symmetrie ( $C_s$ ) des Liganden sollten im  $^1\text{H}$ -Spektrum 5 und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum 4 Signale zu erkennen sein. In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind das  $^1\text{H}$ - sowie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abgebildet. Durch Messung eines Dept-135 Spektrums konnte Signal 3 den CH-Gruppen im Pyrrolidinring zugeordnet werden, da diese nicht Phasenverschoben sind. Die Protonen wurden anschließend mit Hilfe des CH-COSY Spektrums zugeordnet. Ausgehend von Signal 3 konnten mittels HH-COSY die Protonen des Signal 1 zugeordnet werden, da H3 über eine  $^3\text{J}$ -Kopplung ausschließlich mit diesen wechselwirkt. CH-COSY Spektren bestätigten die Zugehörigkeit der Protonen zu C1. Signal 2 ist den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Essigsäurereste zuzuordnen. Dies wird zum einen an der Integration von 8 H's und zum anderen an den gemessenen HH- bzw. CH-COSY Spektren, die zeigen dass das Signal 2 nur untereinander koppelt, festgemacht.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

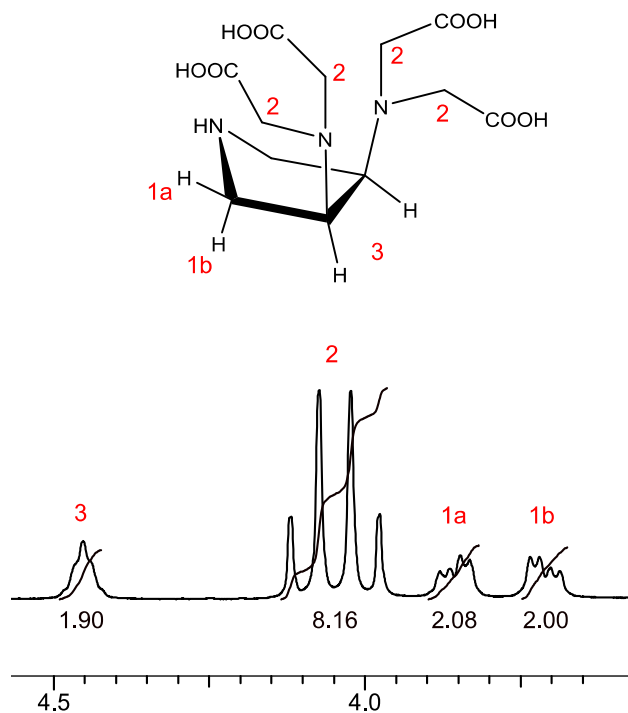


Abbildung 27:  $^1\text{H}$ -Spektrum von *cis*-dapta in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

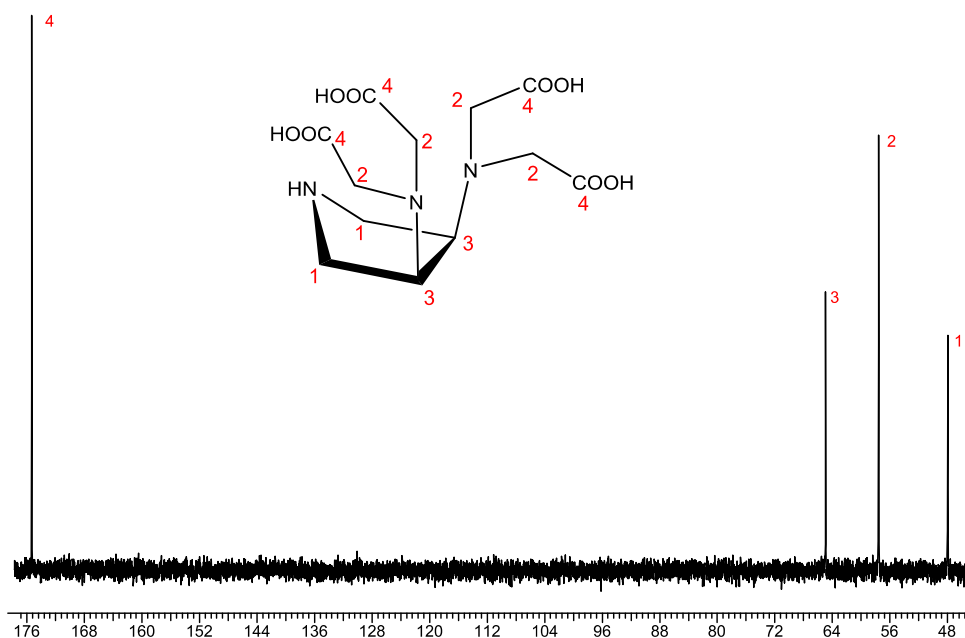


Abbildung 28:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *cis*-dapta in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.5.1. Potentiometrische Titration

Die Bestimmung der individuellen Deprotonierungskonstanten erfolgte mittels kontinuierlicher potentiometrischer Titration. Die Titrationsparameter und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu sehen. Die Teilchenverteilung des Liganden ist in Abbildung 29 dargestellt.

**Tabelle 8:** Titrationsparameter und  $pK_s$  ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von *cis*-dapte bei T=25°C

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M
c (Ligand) [mmol/l]	1
c (Protonen) [mmol/l]	5,4
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	100
Gesamtzugabe [ml]	3,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	3,0 – 10,6
Anzahl der Messungen n	6
	<b><math>pK_s</math>-Werte</b>
$pK_{s,1,2,3}$	< 2
$pK_{s,4}$	2,93(5)
$pK_{s,5}$	4,01(5)
$pK_{s,6}$	7,59(4)
$pK_{s,7}$	11,85(4)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

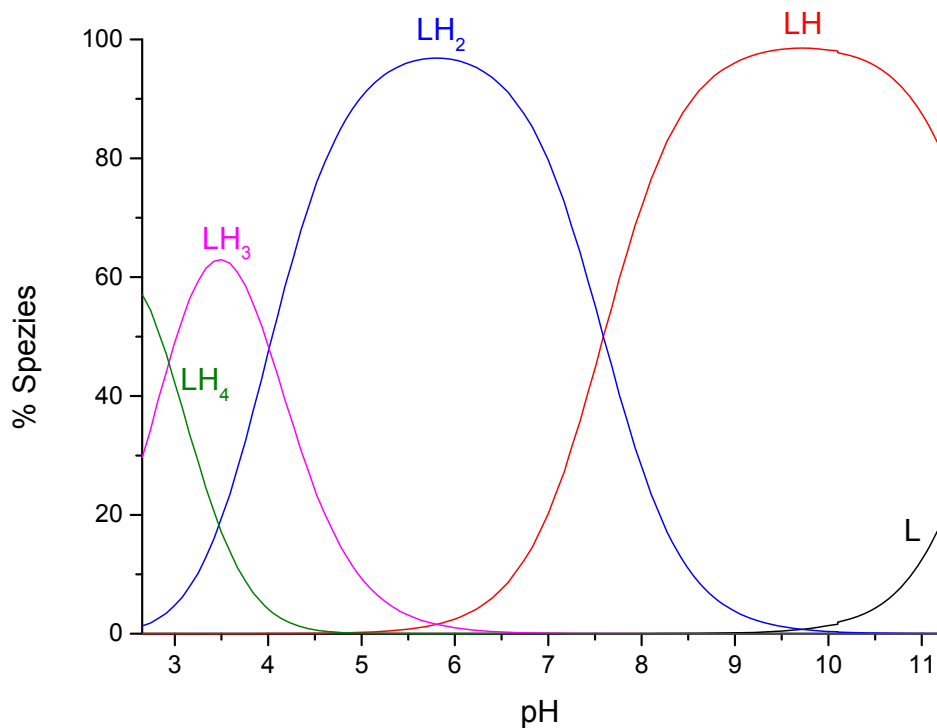


Abbildung 29: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden *cis*-dapta mit  $[L]_t = 1 \text{ mM}$

Aufgrund der funktionellen Gruppen des *cis*-dapta, ist zu erwarten, dass der Ligand sieben  $pK_S$ -Werte aufweisen muss. Wie in Tabelle 8 zu sehen ist, konnten lediglich vier  $pK_S$ -Werte ermittelt werden, wobei der ersten drei  $pK_S$ -Wert mit  $<2$  im stark sauren liegt. Die fehlenden  $pK_S$ -Werte sind zu sauer, um sie mit dieser Messmethode zu erfassen. Auffallend ist aber auch der sehr basische  $pK_S$ -Wert von 11,85. Es ist anzunehmen, dass dieser Wert einem Amin zuzuordnen ist. Zur Überprüfung der Hypothese müssen weitere Messmethoden angewandt werden, um die erhaltenen Messwerte zu verifizieren. Zudem zeigte sich bei ähnlichen Liganden im Arbeitskreis Hegetschweiler<sup>[38,39]</sup>, dass diese Liganden Komplexe mit Kaliumionen eingehen können. Für den Liganden *cis*-dapta müssen diese Kaliumkomplexe zunächst ausgeschlossen werden, da sonst die erhaltenen  $pK_S$ -Werte des reinen Liganden nicht belastbar sind. Also müssen zunächst zwei Punkte überprüft werden.

- Können die gemessenen  $pK_S$ -Werte mit einem anderen Inertelektrolyt und Titrationsmittel bestätigt werden
- ist der sehr basische  $pK_S$ -Wert zutreffend.



## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Um eine Komplexbildung mit Kaliumionen auszuschließen, wurden die  $pK_S$ -Werte in im Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) als Base erneut bestimmt. Da die eingesetzte Base nicht sehr stabil ist und sich relativ schnell an Luft in Methanol und Trimethylamin zersetzt, wurden die Lösungen immer frisch angesetzt. Erhält man in dem TMACl-Medium vergleichbare  $pK_S$ -Werte so kann eine Komplexbildung mit Kaliumionen ausgeschlossen werden. In Tabelle 9 sind die gemessenen Werte und die Titrationsparameter angegeben.

**Tabelle 9: Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $= -\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von cis-dapta bei T=25°C**

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	1 M
c (Ligand) [mmol/l]	10
c (Protonen) [mmol/l]	60
Titrationmittel	1,0 M TMAH
Anzahl der Messpunkte	100
Gesamtzugabe [ml]	3,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	1,83 – 12,21
Anzahl der Messungen n	2
	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1,2}$	<2
$pK_{S,3}$	2,05(7)
$pK_{S,4}$	2,96(6)
$pK_{S,5}$	3,97(6)
$pK_{S,6}$	7,34(4)
$pK_{S,7}$	11,70(2)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

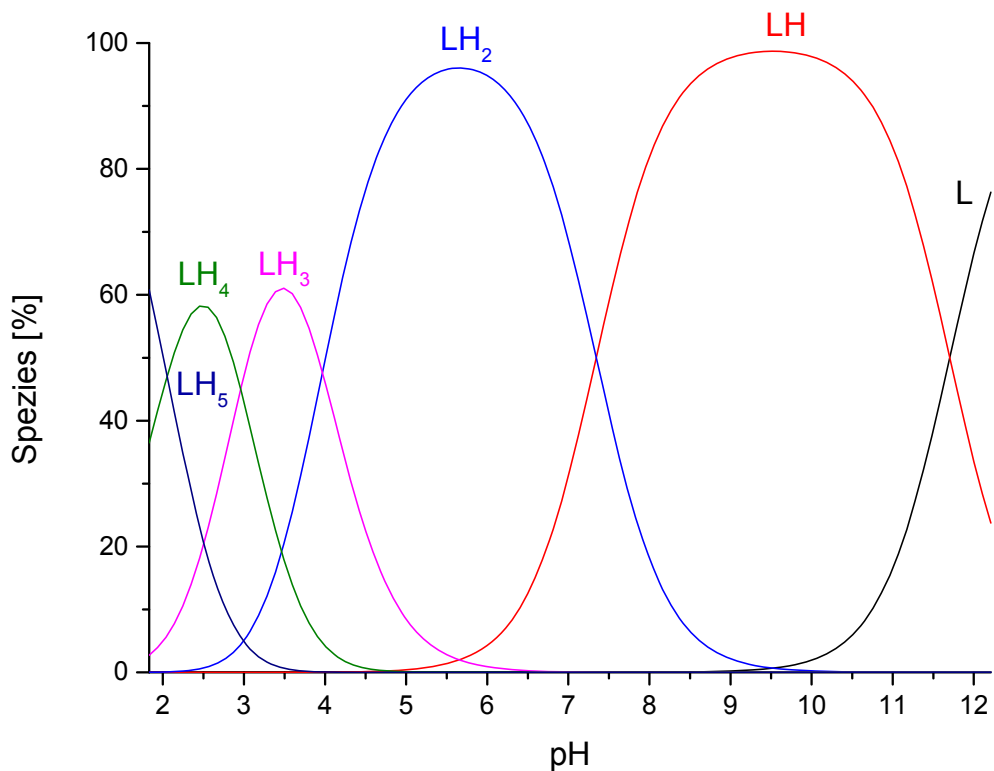


Abbildung 30: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden cis-dapta mit  $[L]_t = 10 \text{ mM}$

Wie in Tabelle 9 zu sehen ist, stimmen die gemessenen  $pK_S$ -Werte im TMACI-Medium mit denen in von Tabelle 8 im KCl Medium gut überein. Somit lässt sich eine Komplexbildung des Liganden mit Kaliumionen ausschließen. Somit können die gemessenen Werte im KCl Medium zu weiteren Auswertungen herangezogen werden. Die Messungen im TMACI-Medium erfolgten bei einer Ionenstärke des Inertelektrolyten von 1M und der daraus resultierende Vorteil, dass die  $LH_5$  und L Teilchen in einem deutlich höheren prozentualen Anteil vorliegen (Abbildung 30) als im 0,1 M KCl Medium.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Da eine Komplexbildung des Liganden mit Kaliumionen ausgeschlossen werden konnte, wurde zum besseren Vergleich der  $pK_S$ -Werte die Messung im 1M KCl Medium wiederholt. Die Ergebnisse und die Titrationsparameter sind in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10:** Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $= -\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von *cis*-dapta bei T=25°C

Methoden	Potentiometrisch
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	1 M
c (Ligand) [mmol/l]	10
c (Protonen) [mmol/l]	60
Titrationmittel	1,0 M KOH
Anzahl der Messpunkte	100
Gesamtzugabe [ml]	3,8
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	1,84 – 12,08
Anzahl der Messungen n	6
	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1,2}$	<2
$pK_{S,3}$	2,0(1)
$pK_{S,4}$	2,9(1)
$pK_{S,5}$	3,9(1)
$pK_{S,6}$	7,33(8)
$pK_{S,7}$	11,48(4)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

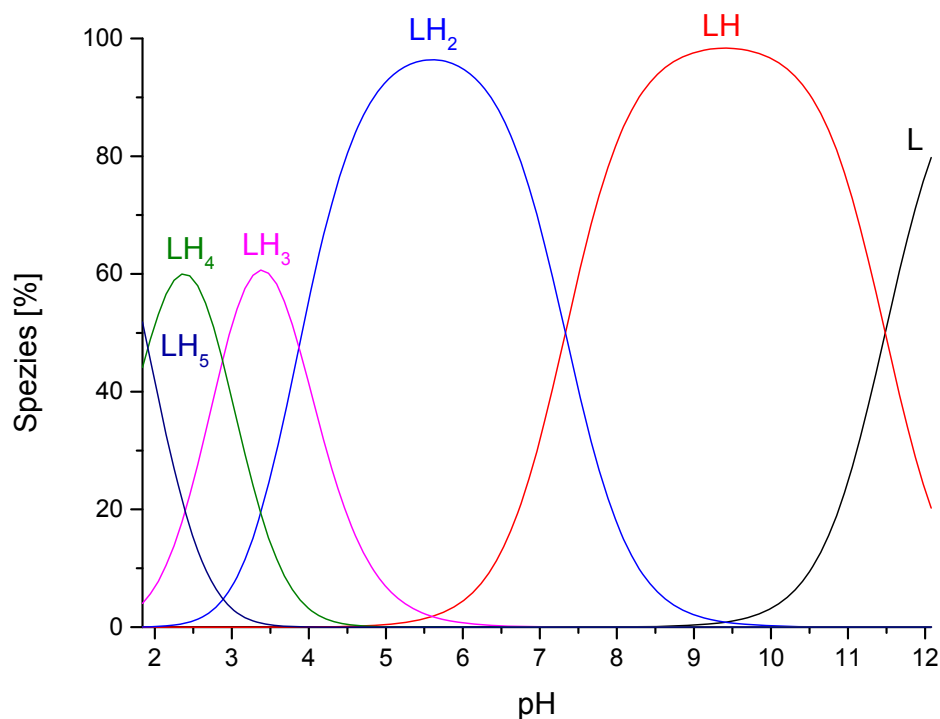
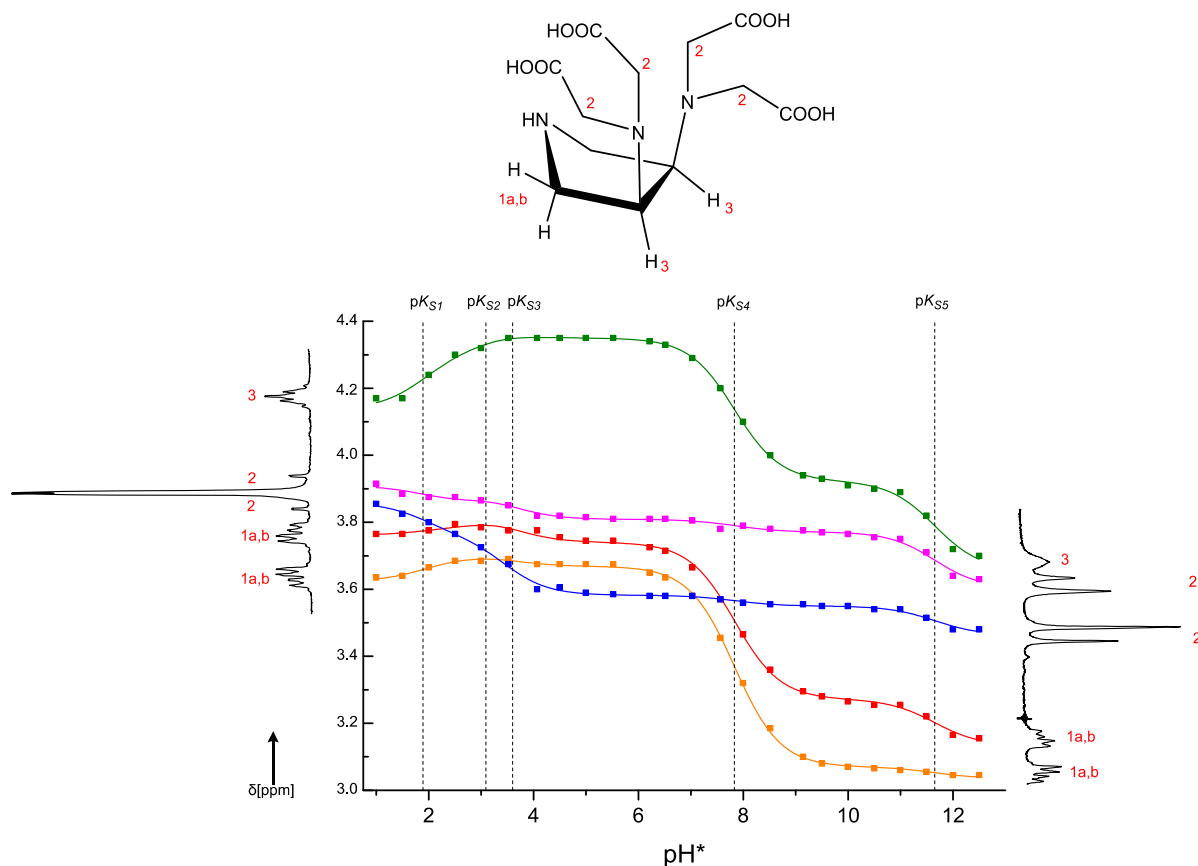


Abbildung 31: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden *cis*-dapta mit  $[L]_t = 10 \text{ mM}$

### 2.2.5.2. NMR-Titration

Nachdem die Komplexbildung mit Kaliumionen ausgeschlossen wurde, wurde der zweite Punkt überprüft, nämlich die Zuverlässigkeit des sehr basischen  $pK_S$ -Wertes. Dieser Wert wurde mittels einer NMR-Titration verifiziert. Da die Auflösung mancher Signalgruppen im  $^1\text{H}$ -Spektrum bei Raumtemperatur ungenügend war, wurden die Spektren auch bei erhöhter Temperatur (333 K) gemessen. Dies führte zu einer deutlich besseren Auflösung und die Signalgruppen konnten eindeutig zugeordnet werden. Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse inklusive der berechneten  $pK_S$ -Werte der NMR-Titration von *cis*-dapta.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden



**Abbildung 32:** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanzen des *cis*-dapta vom  $\text{pH}^*$  mit Zuordnungsschema. Symbole entsprechen den gemessenen Werten, die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten FIT. Gestrichelte senkrechte Linien markieren die Lage der  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte.

Auffällig bei der Betrachtung des Kurvenverlaufes der Signale 1a/b sowie dem Signal 3 ist es, dass im Bereich von  $\text{pH}^*$  1,5 bis 3,5 ein Anstieg zu sehen ist. Dieses Phänomen wurde auch schon 1995 von Uggerie et al. an dem Liganden BOPTA beobachtet<sup>[40]</sup>. Die Signale 1a/b und 3 sind jeweils den Protonen der benachbarten Amine des *cis*-dapta zuzuordnen. Dabei stehen die Protonen der Signale 1a/b  $\alpha$ -ständig zum endocyclischen Amin und des Signals 3  $\alpha$ -ständig zu den exocyclischen Aminen. Wie von Uggerie auch schon beschrieben, muss im dritten Protonierungsschritt ein Stickstoffatom teilweise involviert sein. Das lässt sich wie Kuppert<sup>[17]</sup> beim Grundgerüst des Liganden *cis*-dap mit theoretischen Rechnungen<sup>[41]</sup> feststellen, wie folgt erklären: Der erste Protonierungsschritt ist ein Gleichgewicht zwischen einem endo- und exocyclischen Amin, wobei 43% des endocyclischen und 57% des exocyclischen Amins protoniert vorliegen. Überträgt man diese Annahme auf den Liganden *cis*-dapta, so könnten bei der dritten Protonierungsstufe jeweils zwei Mikroteilchen (Abbildung 33) im Gleichgewicht vorliegen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

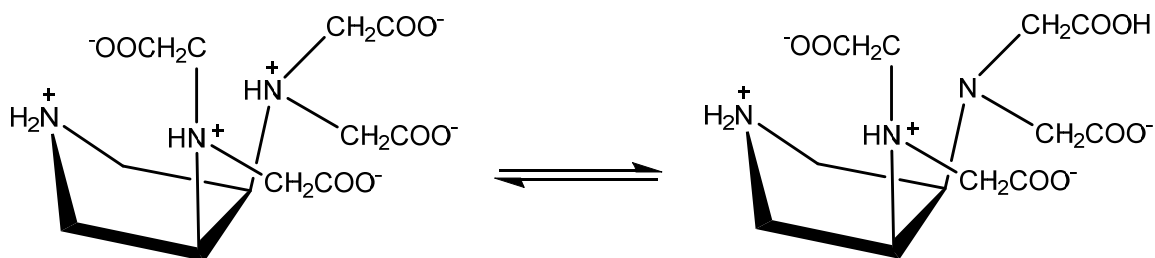


Abbildung 33: Gleichgewicht zwischen zwei Mikroteilchen von *cis*-dapta

Zum einen das Teilchen mit protoniertem tertiären Amin und zum anderen mit einer protonierten Carboxylatgruppe. Das Auftreten eines Mikroteilchens mit protonierter Carboxylatgruppe kann durch die sehr starke elektrostatische Abstoßung erklärt werden, welche bei der Bildung des Mikroteilchens mit drei protonierten Aminen entsteht. Durch die Protonierung der Carboxylatgruppe entzieht sich das System aus dem ungünstigen Zustand welcher entsteht wenn alle drei Amine protoniert wären. Durch die Protonierung einer Carboxylatgruppe werden die Protonen der CH-Gruppen des Pyrrolidinringes stärker abgeschirmt, was sich letztendlich in einer Absenkung der chemischen Verschiebung dieser Protonen im Spektrum widerspiegelt (s. Abbildung 32). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11:  $pK_s$ -Werte von *cis*-dapta sowie die Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung der NMR-Titration erhalten wurden.

	Protonenresonanz $\delta$ [ppm]					$pK_s$ -Wert <sup>[a]</sup>
	1a,b	1a,b	2	2	3	
L	3,04	3,13	3,47	3,60	3,66	
LH	3,07	3,27	3,55	3,77	3,92	<b>11,65</b>
LH <sub>2</sub>	3,67	3,74	3,58	3,81	4,35	<b>7,83</b>
LH <sub>3</sub>	3,70	3,81	3,70	3,88	4,36	<b>3,59</b>
LH <sub>4</sub>	3,69	3,79	3,76	3,86	4,32	<b>3,09</b>
LH <sub>5</sub>	3,63	3,76	3,87	3,91	4,14	<b>1,89</b>

[a] der  $pK_s$ -Wert der Spezies LH<sub>x</sub> bezieht sich auf die Reaktion LH<sub>x</sub>  $\rightarrow$  LH<sub>x-1</sub> + H.  
Güte des Fits  $\sigma=0,005$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 12: Vergleich der gemessenen  $pK_s$ -Werte des *cis*-dapta**

	<b>0,1 M KCl</b> <b>T= 25°C</b>	<b>1 M KCl</b> <b>T= 25°C</b>	<b>1 M TMACl</b> <b>T= 25°C</b>	<b>NMR-Titration</b> <b>T= 60°C</b>
<b><math>pK_{S3}</math></b>	<2	2,00(1)	2,05(7)	1,89
<b><math>pK_{S4}</math></b>	2,93(5)	2,9(1)	2,96(6)	3,09
<b><math>pK_{S5}</math></b>	4,01(5)	3,9(1)	3,97(6)	3,59
<b><math>pK_{S6}</math></b>	7,59(4)	7,33(8)	7,34(4)	7,83
<b><math>pK_{S7}</math></b>	11,85(4)	11,48(4)	11,70(2)	11,65

Tabelle 12 zeigt den Vergleich der ermittelten  $pK_s$ -Werte der potentiometrischen Titrations sowie der  $^1\text{H}$ -NMR Titration. Wie zu erkennen ist, zeigen die ermittelten Werte aller Messungen eine hohe Ähnlichkeit. Angesichts der Tatsachen, dass bei der NMR-Titration deuterierte Lösemittel verwendet wurden, keine konstante Ionenstärke gewährleistet werden konnte und bei erheblichen Temperaturunterschieden gemessen wurde, sind die Ergebnisse sehr einheitlich. Der basische  $pK_s$ -Wert wurde somit durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration bestätigt.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.6. Die Liganden pydap und py<sub>2</sub>dap

Die Derivatisierung des Liganden *cis*-dap mit Pyridin-2-carbaldehyd erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Neis<sup>[24]</sup>, der diese Umsetzung mit dem Liganden daza und *cis*-dapi schon eingehend untersucht hat. Der protonierte Ligand *cis*-dap wurde mit zehn Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd umgesetzt und anschließend mit Natriumborhydrid reduziert. Dabei entstand ein Produktgemisch aus pydap, py<sub>2</sub>dap und py<sub>3</sub>dap. Die Isolierung der Produkte erfolgte über die Herstellung ihrer Kupferkomplexe, die aufgrund ihres unterschiedlichen Retentionsverhaltens über eine kationische SP-Sephadexsäule C25 getrennt werden konnten. Als Laufmittel diente Trinatriumcitrat. Nach erfolgter Elution wurden die Kupferkomplexe mit 6M HCl zerstört. Die Entsalzung über einen Kationentauscher lieferte die gewünschten Liganden. Abbildung 34 zeigt das Syntheschema des Liganden pydap und py<sub>2</sub>dap. Die Liganden konnten in einer Ausbeute von 34% (pydap) und 10% (py<sub>2</sub>dap) erhalten werden. Eine Isolierung des reinen py<sub>3</sub>dap blieb ohne Erfolg.

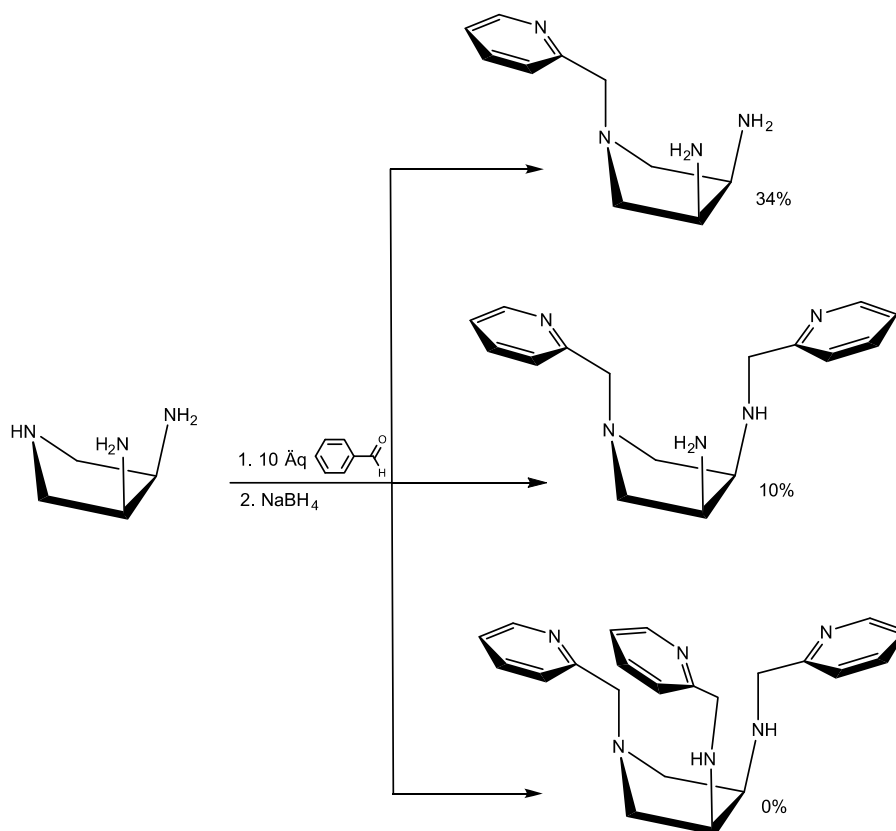


Abbildung 34: Syntheschema der Pyridylmethylsterivate von *cis*-dap, pydap, py<sub>2</sub>dap und py<sub>3</sub>dap (von oben nach unten, jeweils mit Ausbeute)



## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR sowie die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von den Liganden pydap und py<sub>2</sub>dap dargestellt.

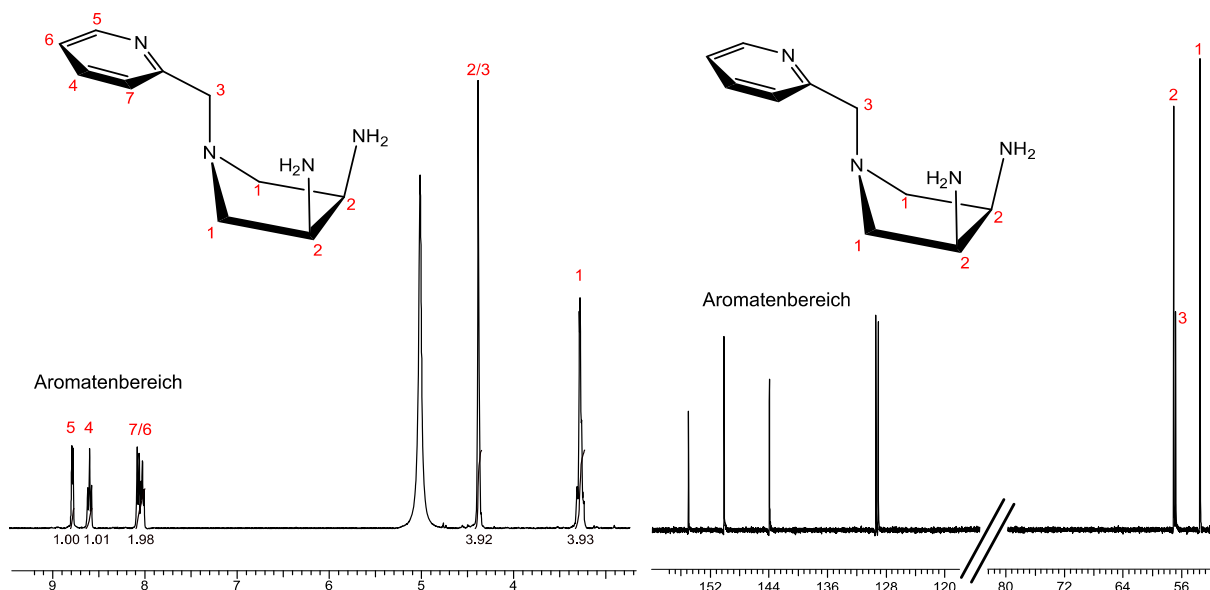


Abbildung 35:  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR von pydap in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

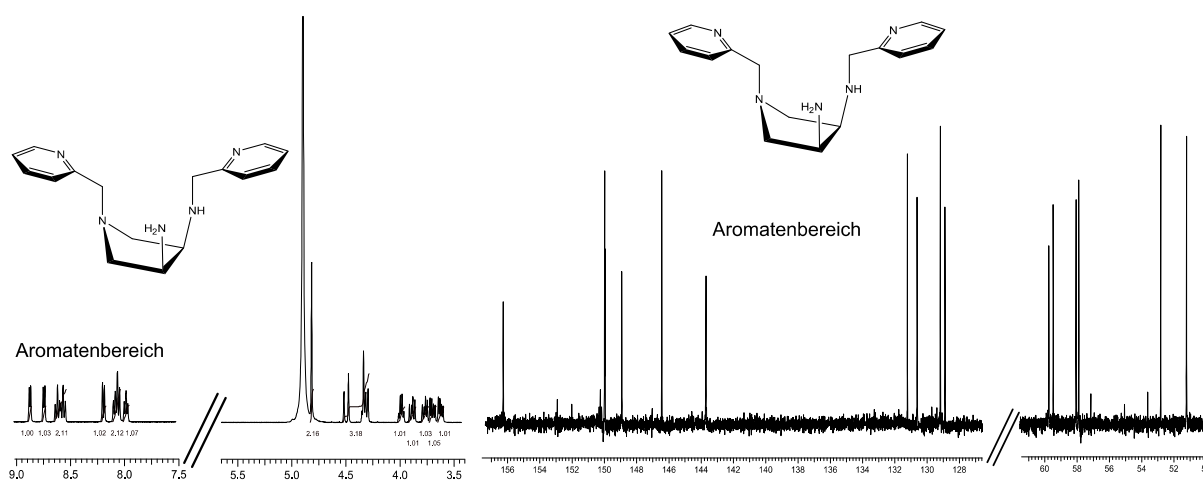


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR von py<sub>2</sub>dap in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

Pydap besitzt eine  $\text{C}_s$ -Symmetrie, wodurch sich für den Pyrrolidinring und die  $\text{CH}_2$ -Gruppe am Pyridinring jeweils nur ein Signal im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ergibt. Die Zuordnung der Signale im Aromatenbereich erfolgte über die zu erwartende Aufspaltung: für H7 und H5 ein Dublett und für H4 und H6 ein dublettiertes Triplet. Für die weitere Charakterisierung wurde die chemische Verschiebung des H5 herangezogen. H5 ist benachbart zu einem Heteroatom, wodurch dieses Signal zu

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

tieferem Feld verschoben werden müsste. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnte man nur die  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Signal 1 und 3) und die  $\text{CH}$ -Gruppen (Signal 2) zuordnen. Weitere Signale konnten aufgrund der fehlenden zweidimensionalen Spektren nicht zugeordnet werden.

Von  $\text{py}_2\text{dap}$  könnten bei der Synthese zwei Derivate entstehen (siehe Abbildung 37). Die Pyridylmethylreste können zum einen an zwei exocyclischen Aminen (1) oder zum anderen an jeweils einem endo- und exocyclischen Amin (2) sitzen. Betrachtet man die Symmetrie der zwei Derivate, so hat das Derivat (1) eine  $\text{C}_s$  – und das Derivat (2) eine  $\text{C}_1$ -Symmetrie. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums kann Derivat (1) schon ausgeschlossen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müssten für Derivat (1) im nicht aromatischen Bereich 5 Signale vorhanden sein. Wie in Abbildung 36 zu sehen ist liegen mehr als 5 Signale vor, welches das Derivat (1) also ausschließt.

Derivat (2) besitzt keine Spiegelebene mehr, somit hat es nur noch eine  $\text{C}_1$ -Symmetrie und ist chiral. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind aufgrund der  $\text{C}_1$ -Symmetrie im nicht aromatischen Bereich 10 Signale zu erwarten. Es sind 9 Signale zu sehen, wobei zwei Signale sich überlagern. Also konnten die erwarteten Signale erhalten werden. Die Integration der H-Atome stimmt auch mit der erwarteten Anzahl überein. Im Aromatenbereich sind, wie erwartet, zwei Aufspaltungsmuster der zwei Pyridinringe zu sehen, bei denen die Integration der H-Atome auch übereinstimmt. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnten auch die erwartete Anzahl an Signalen für das Derivat (2) erhalten werden. Es sind zusammen 6 Signale der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen im nicht aromatischen sowie 10 Signale im aromatischen Bereich zu erkennen. Aber aufgrund fehlender zweidimensionaler Spektren konnten diese nicht eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der NMR-Spektren kann darauf geschlossen werden, dass das Derivat (2) erhalten wurde.

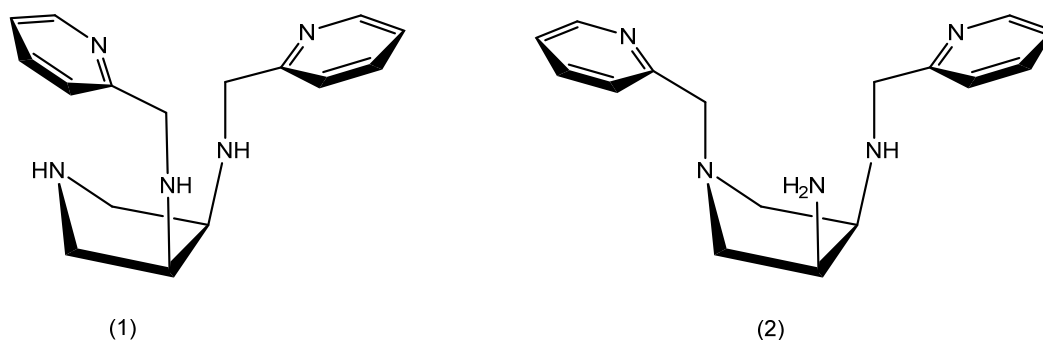


Abbildung 37: Mögliche Derivate des  $\text{py}_2\text{dap}$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.2.6.1. Potentiometrische Titration von pydap

Die Bestimmung der individuellen Deprotonierungskonstanten von pydap erfolgte mittels kontinuierlicher potentiometrischer Titration. Da der zu untersuchende Ligand hygroskopisch war, wurde für alle potentiometrischen Titrations eine Stammlösung verwendet, deren Gehalt zuvor bestimmt wurde. Die Ergebnisse, sowie die Titrationsparameter sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Teilchenverteilung des Liganden ist in Abbildung 38 dargestellt. Theoretisch besitzt pydap vier  $pK_S$ -Werte. Da es sich aber bei dem vollständig protonierten Liganden um eine starke Säure handelt, konnte der  $pK_{S1}$ -Wert mit dieser Methode nicht erhalten werden bzw. wurde mit  $<2$  angegeben.

**Tabelle 13: Titrationsparameter und  $pK_S$  ( $=-\log K_S$ )<sup>[a]</sup> - Werte der potentiometrischen Titration von py-dap bei T=25°C**

Methoden	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M
c (Ligand) [mmol/l]	1
c (Protonen) [mmol/l]	4
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	101
Gesamtzugabe [ml]	2,0
Mischzeit [s]	60
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	3,0 – 10,28
Anzahl der Messungen n	6
	<b><math>pK_S</math>-Werte</b>
$pK_{S,1}$	$<2$
$pK_{S,2}$	3,93(1)
$pK_{S,3}$	5,24(1)
$pK_{S4}$	8,40(2)

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{S,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden mit Hyperquad<sup>[33]</sup> ermittelt und sind mindestens dreimal kleiner als die angegebenen Standardabweichungen.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

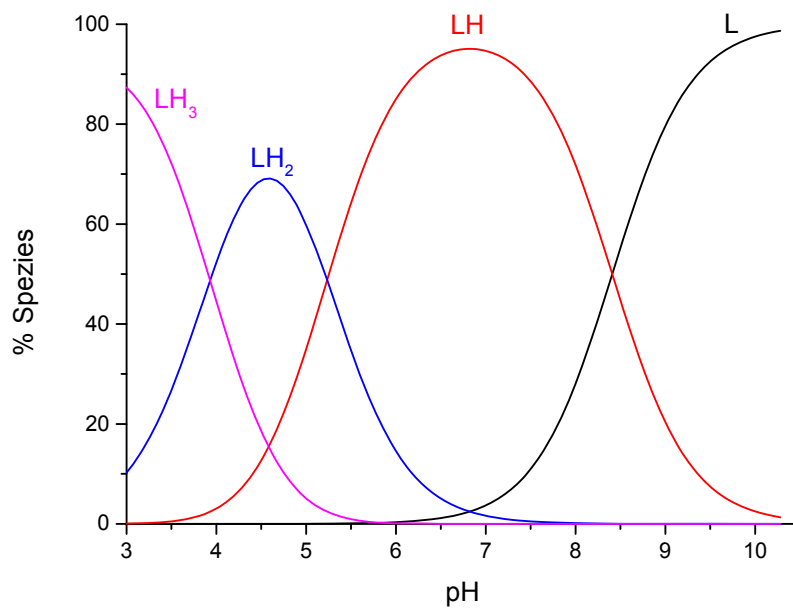


Abbildung 38: Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Liganden pydap mit  $[L]_t = 1 \text{ mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

## 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

### 3.1. Untersuchung der Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp

Mittels potentiometrischer Titrations wurde die Komplexbildung der zweiwertigen Übergangsmetallkationen  $\text{Mn(II)}^{[1]}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}^{[2]}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}^{[2]}$  sowie die dreiwertigen Kationen  $\text{Gd(III)}^{[4]}$  und  $\text{Ga(III)}^{[4]}$  mit *cis*-daptp untersucht.

Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in einem Ligand-Metall-Verhältnis von 1:1 in einem 0,1 M KCl Medium durchgeführt.

Die Messungen der Kationen  $\text{Co(II)}$  und  $\text{Fe(II)}$  mit *cis*-daptp wurden nicht wie bei den anderen Metallen unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, sondern unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Zusätzlich wurden die Lösungen mit Argon entgastem Wasser angesetzt. Diese strikte Schutzgasatmosphäre ist erforderlich um die Oxidation von  $\text{Co(II)}$  und  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Co(III)}$  und  $\text{Fe(III)}$  zu verhindern.

Zur Überprüfung der Gleichgewichte wurden anfangs jeweils eine Hin- und Rücktitration durchgeführt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.1. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Co(II)

Die Stabilitätskonstanten der Co(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C unter Argon Schutzgas bestimmt werden<sup>[2]</sup>.

Der erhaltene Titrationsverlauf ist in Abbildung 39 dargestellt. In Tabelle 14 sind die Titrationsparameter der gemeinsam ausgewerteten Messungen von Co(II) mit *cis*-daptp zu sehen.

Die mit Hyperquad<sup>[33]</sup> berechneten Stabilitätskonstanten wurden mit Hilfe einer gemeinsam durchgeführten Auswertung aller sechs Messungen erhalten. Wie in Abbildung 39 dargestellt konnte nur bis zu einem pH-Wert von 8,3 gemessen werden. Ab diesem pH-Wert war ein Niederschlag in Lösung zu beobachten. Alle weiteren Messungen wurden nur bis zu pH 8,3 gemessen und ausgewertet.

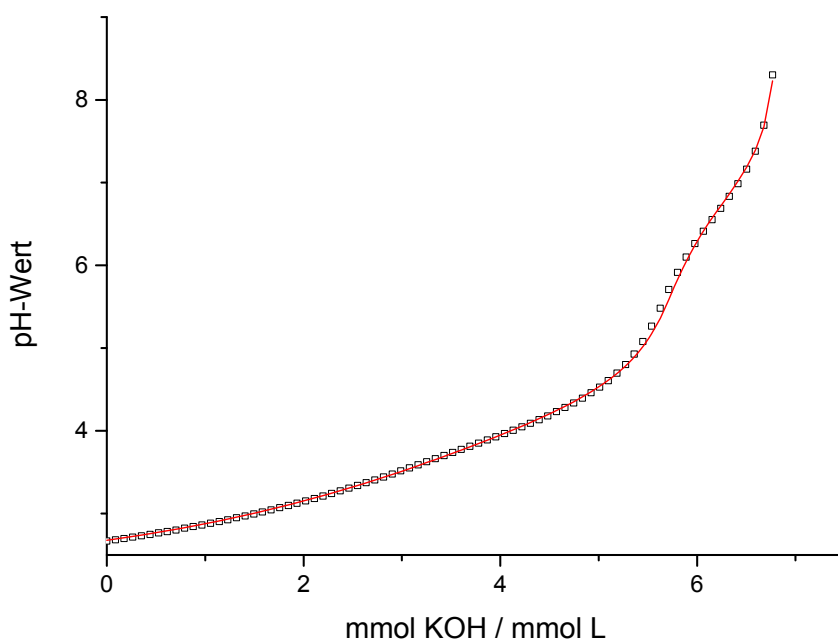


Abbildung 39: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Co(II) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 14: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der potentiometrischen Titration von Co(II) mit *cis*-daptp bei T=25°C, Ar-Schutzgas.**

Methoden	Potentiometrisch
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	78
Gesamtzugabe [ml]	3,388
Mischzeit [s]	1000
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,6 – 8,3
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	7,98(2)
$\log \beta_{111}$	14,72(2)
$\log \beta_{112}$	18,64(6)
$\sigma$ <sup>[b]</sup>	2,057

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

Die Abbildung 40 zeigt die mit Hyss<sup>[42]</sup> simulierte Teilchenverteilung von *cis*-daptp mit Co(II) in einem Verhältnis Metall zu Ligand von 1:1. Während der gesamten Messung in dem ausgewählten pH-Bereich liegen ausschließlich 1:1 Komplexe vor, die einfach-, zweifach- oder nicht protoniert sind. Da der zweifach protonierte CoLH<sub>2</sub>-Komplex unter 20% vorliegt, kann er als eine Minorspezies angesehen werden. Die Hauptspezies im Verlauf der Titration sind die Komplexe CoLH und CoL.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

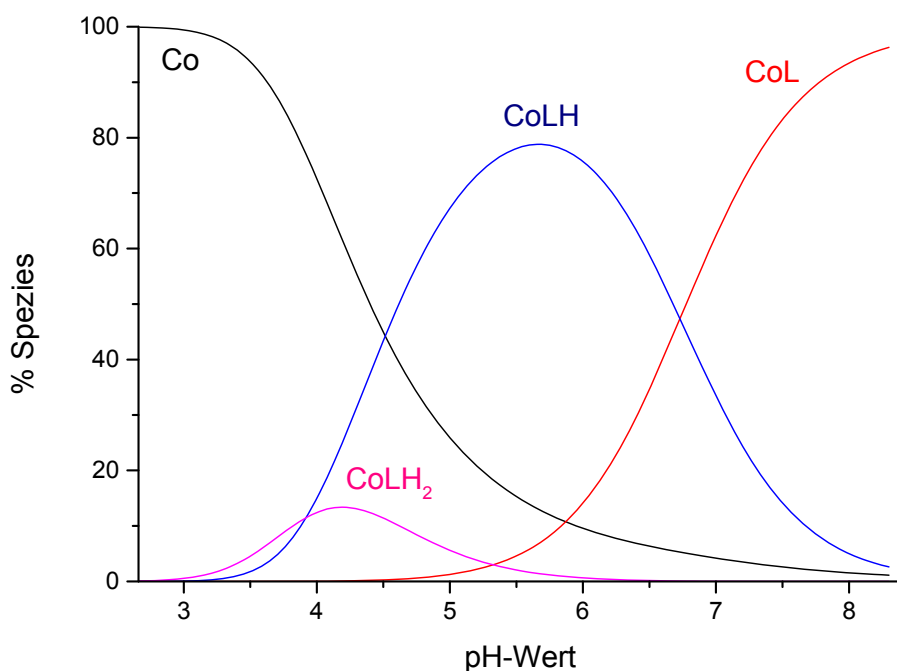


Abbildung 40: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Co(II).  $[M]_t=[L]_t=1\text{mM}$

#### 3.1.1. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Ni(II)

Die Stabilitätskonstanten der Ni(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen. Es wurden jeweils die Verhältnisse  $[M]:[L]$  1:1, 2:1 und 3:2 gemessen und zusammen ausgewertet. In Tabelle 15 sind die Titrationsparameter sowie die erhaltenen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen dargestellt.



### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 15: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Ni(II) mit *cis*-dapt bei T=25°C**

Methode	Potentiometrie		
Titrationstyp	Kontinuierlich		
Verhältnis [M]:[L]	1:1	2:1	3:2
Ionenstärke	0,1 M KCl	0,1 M KCl	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1	1	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1	2	1,5
Titrationmittel	0,1 M KOH	0,1 M KOH	0,1 M KOH
Mischzeit [s]	1000	1000	1000
Messpunkte	91	85	81
pH-Bereich	2,60 – 11,10	2,60 – 7,06	2,60 – 7,01
Anzahl der Messungen	6	4	4
$\sigma^{[b]}$	2,965		
$\log\beta_{110}$	10,63(4)		
$\log\beta_{111}$	17,23(2)		
$\log\beta_{112}$	20,88(3)		
$\log\beta_{210}$	13,6(2)		
$\log\beta_{212}$	23,66(8)		

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen die mit Hyss<sup>[42]</sup> simulierten Teilchenverteilungen der gemeinsam ausgewerteten Messungen der verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnisse. Es konnten in allen Messungen mehrkernige Spezies eingerechnet werden. Der zweifach protonierte 2:1 Komplex im Metall-Ligand Verhältnis von 1:1 tritt allerdings nur als Minorspezies auf. In allen anderen gemessenen Verhältnissen konnten sowohl auf 1:1 als auch auf 2:1 Komplexspezies geschlossen werden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

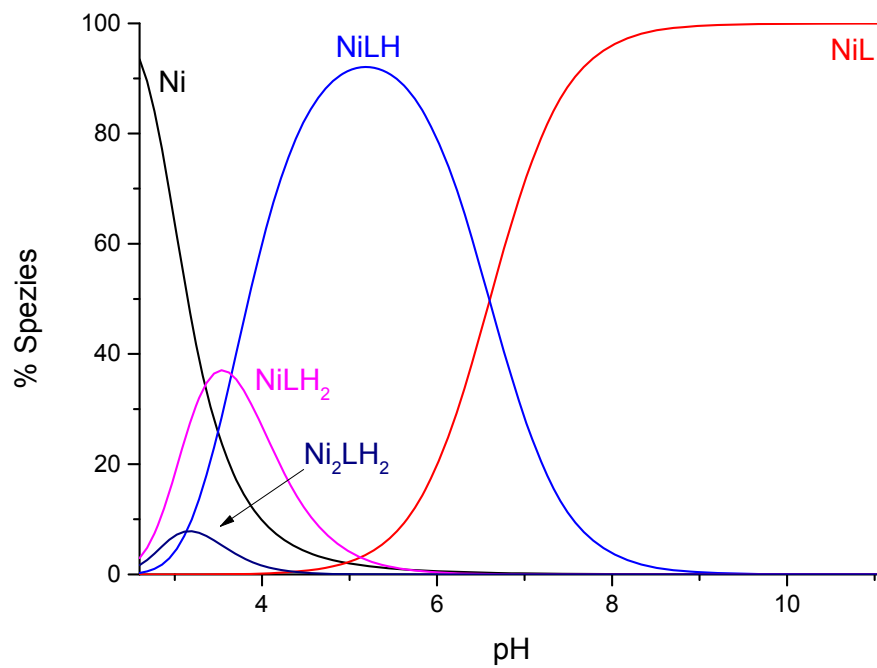


Abbildung 41: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Ni(II).  $[M]_t=[L]_t=1\text{mM}$

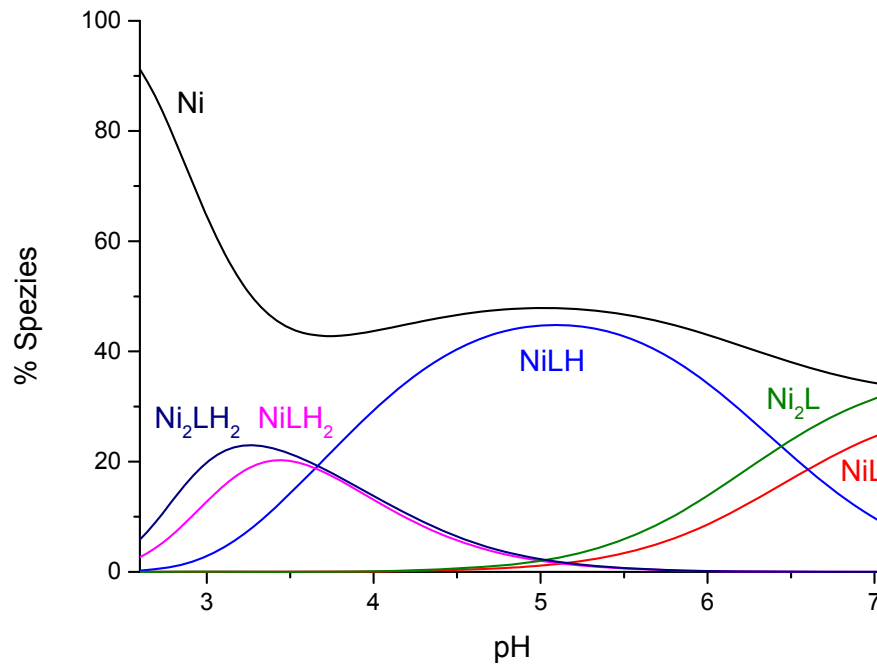


Abbildung 42: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Ni(II).  $[M]_t=2\text{mM}$   
 $[L]_t=1\text{mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

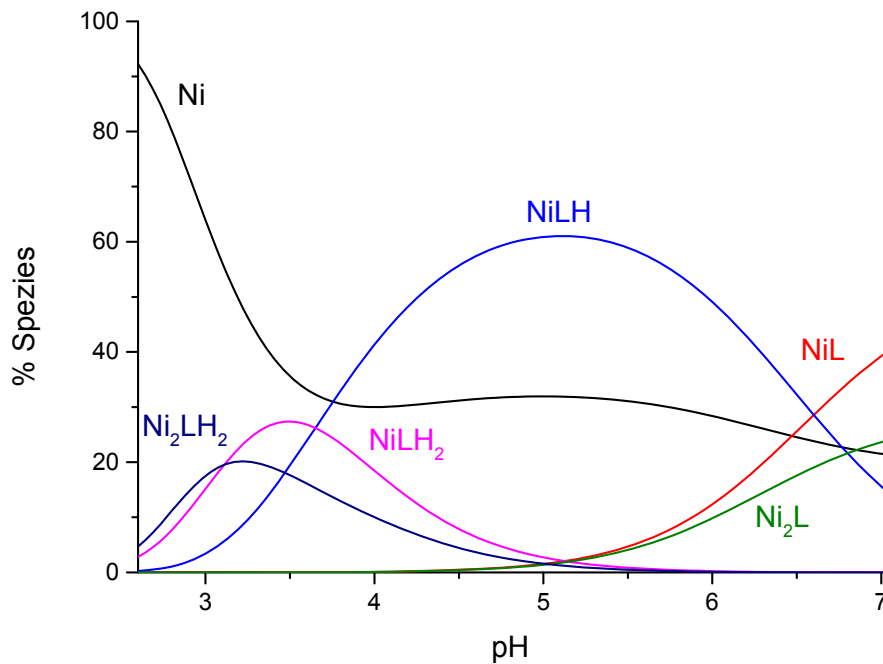


Abbildung 43: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Ni(II).  $[M]_t = 1,5 \text{ mM}$   
 $[L]_t = 1 \text{ mM}$

Abbildung 44 zeigt die mögliche Struktur des Ni(II)-*cis*-daptp Komplexes im Metall Ligand Verhältnis von 2:1. *Cis*-daptp ist in der Lage zwei Metallzentren simultan zu binden. Ein Nickelatom wird dabei durch die zwei exocyclischen Amine, sowie die daran gebundenen Propionsäurereste koordiniert. Das endocyclische Amin und den daran gebundene Propionsäurerest koordiniert ein weiteres Nickelatom.

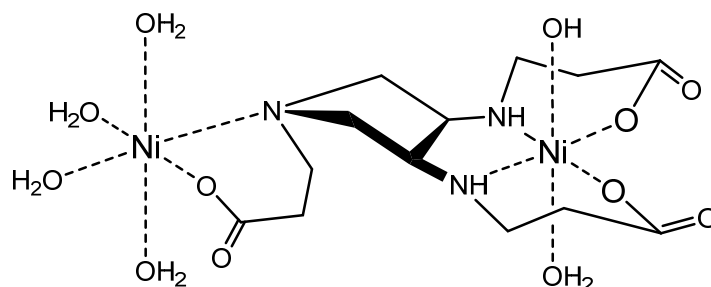
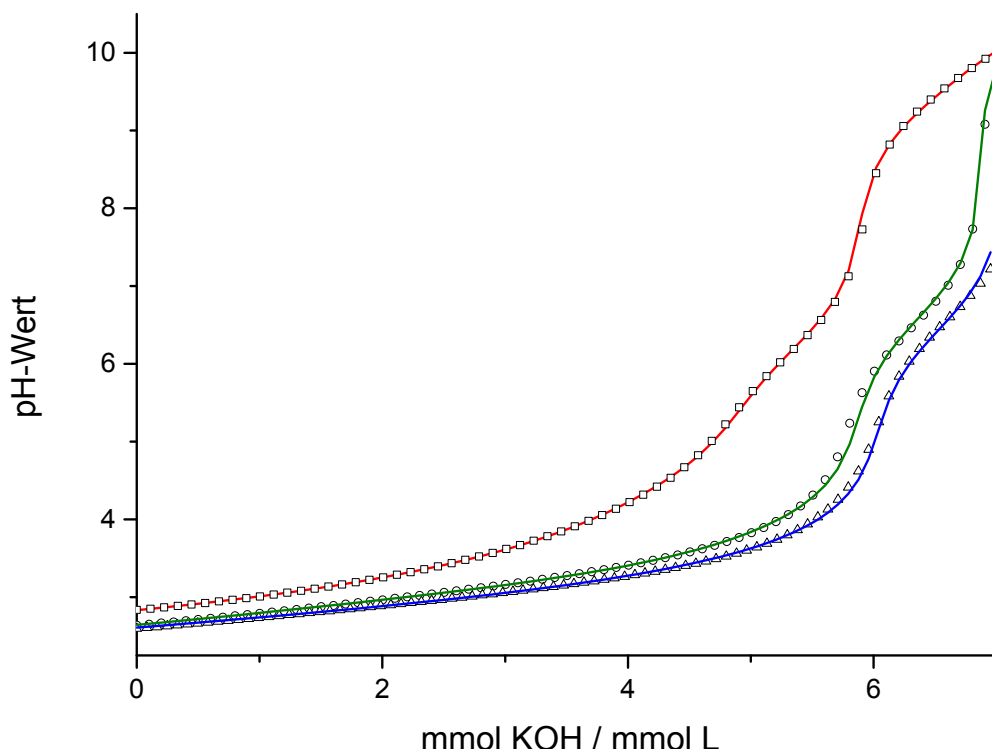


Abbildung 44: Mögliche Struktur der 210 Spezies

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden



**Abbildung 45:** Titrationskurve des *cis*-daptp (gemessenen Werte  $\square$ , berechneter Fit -) und Nidaptp in den Verhältnissen 1:1 (gemessenen Werte  $\diamond$ , berechneter Fit -) sowie 2:1 (gemessenen Werte  $\Delta$ , berechneter Fit -)

In Abbildung 45 sind die Titrationskurven des reinen Liganden sowie die Metalltitrationen in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 (Metall zu Ligand) abgebildet. Zu sehen ist, dass durch die pH-Absenkung der Titrationskurven der Metalle eine Komplexbildung stattgefunden hat. Diese rührt daher, dass eine Konkurrenz zwischen den Protonen und den Metallkationen auftritt (s. Abbildung 59). Dies kommt zu Stande, da bei der Bildung der Komplexe, also der Bindung der Metallionen an den Liganden, Protonen in Lösung gehen. Diese frei werdenden Protonen haben eine pH-Absenkung zur Folge. Je stabiler ein gebildeter Metallkomplex ist und somit das Gleichgewicht auf der Seite des Komplexes liegt, desto höher ist die freigesetzte Protonenzahl in Lösung und desto größer ist die pH-Absenkung.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.2. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Fe(II)

Die Stabilitätskonstanten der Fe(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1. Wie bei Co(II) wurde unter Argon Schutzgasatmosphäre gemessen und die Lösungen mit Argon entgastem Wasser angesetzt um die Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) durch Luftsauerstoff zu verhindern.

Den Titrationsverlauf ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Titration erfolgte bis zu einem pH-Wert von 6,9. Bei höherem pH-Wert wurde eine Niederschlagsbildung beobachtet, die keine gültigen Messungen mehr erlaubte. In Tabelle 16 sind die Titrationsparameter sowie die Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen dargestellt.

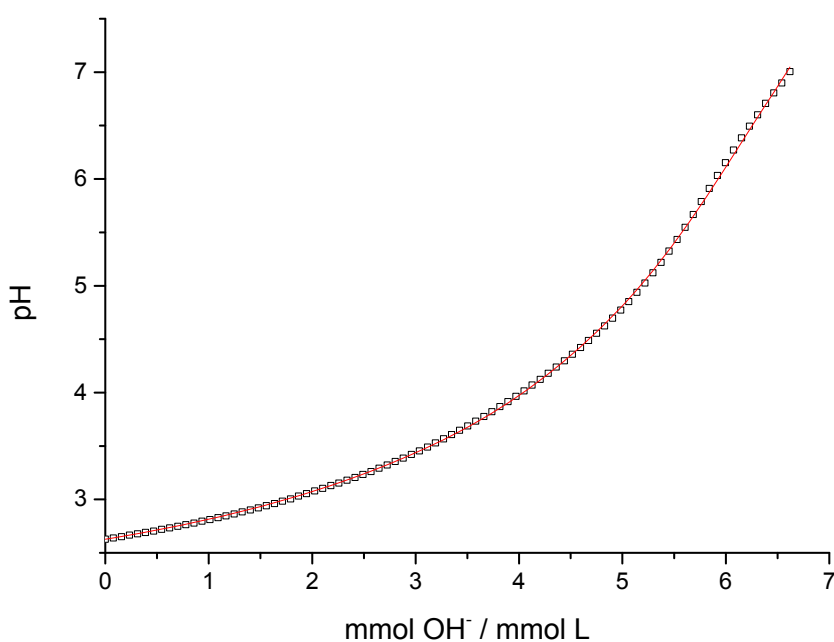


Abbildung 46: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Fe(II) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 16:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der potentiometrischen Titration von Fe(II) mit *cis*-daptp bei T=25°C, Ar-Schutzgas.

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	85
Gesamtzugabe [ml]	3,4
Mischzeit [s]	1000
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,6 – 6,9
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	6,27(4)
$\log \beta_{111}$	13,21(4)
$\log \beta_{112}$	17,9(1)
$\sigma^{[b]}$	1,256

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

In Abbildung 47 ist die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Fe(II) mit *cis*-daptp dargestellt. Bei den gebildeten Komplexen handelt es sich um reine 1:1 Komplexe, die am Anfang des Titrationsbereichs noch einfach oder zweifach protoniert sind. Bis auf die zweifach protonierte FeLH<sub>2</sub> Spezies liegen alle Komplexe in ausreichendem prozentualen Anteil vor. Der FeLH<sub>2</sub>-Komplex liegt unter 20% vor und kann somit als Minorspezies angesehen werden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

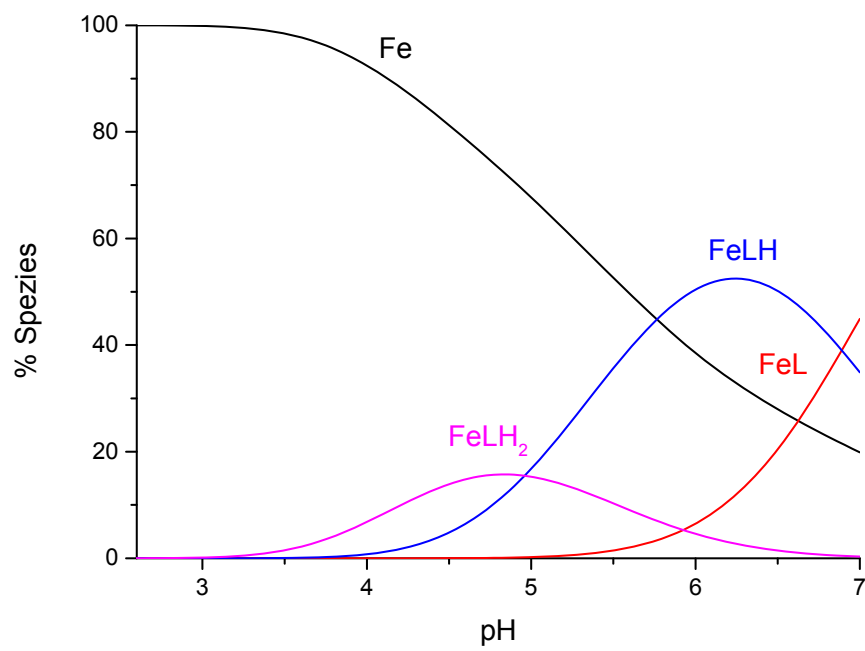


Abbildung 47: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Fe(II).  $[M]_t = [L]_t = 1 \text{ mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.3. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Mn(II)

Die Stabilitätskonstanten der Mn(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden<sup>[1]</sup>. Die Messungen erfolgten in einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis.

Der Titrationsverlauf ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Messung erfolgte bis zu einem pH-Wert von 9,62. Bei höheren pH-Werten kam es zur Trübung der Titrationslösung, was die keine gültigen Messungen mehr erlaubte. Die Trübung der Lösung könnte auf die Bildung von Braunstein zurückzuführen sein. In Tabelle 17 sind die Titrationsparameter und die erhaltene Stabilitätskonstante der gemeinsam ausgewerteten Messungen von Mn(II) mit *cis*-daptp dargestellt.

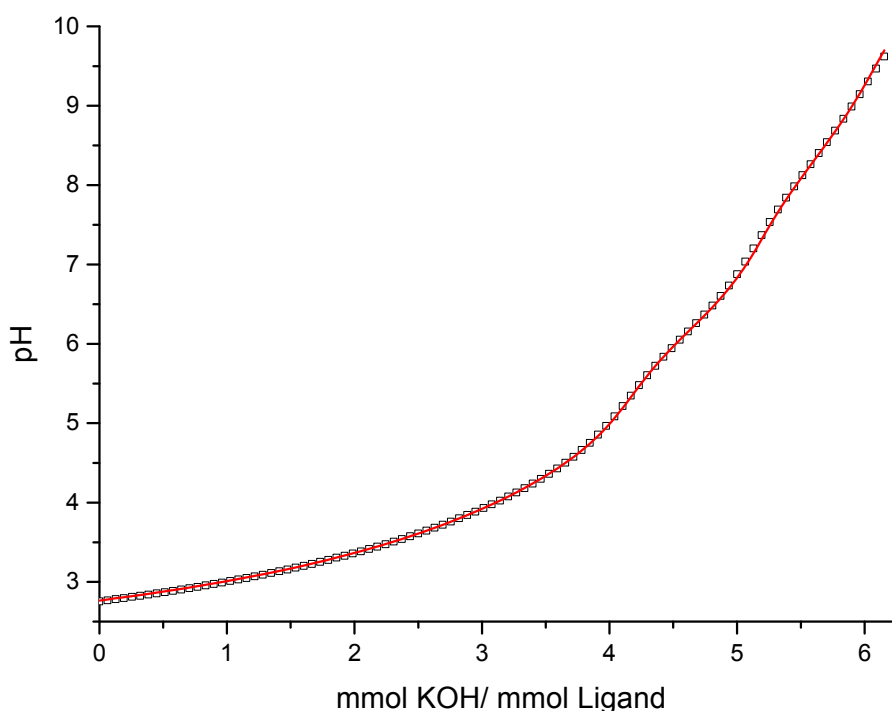


Abbildung 48: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Mn(II) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)



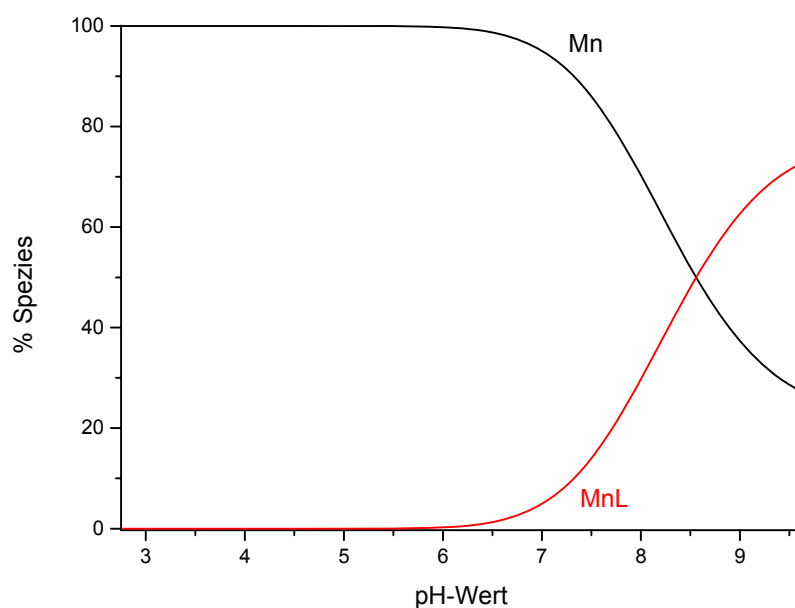
### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 17: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Mn(II) mit *cis*-daptp bei T=25°C.**

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	86
Gesamtzugabe [ml]	3,072
Mischzeit [s]	700
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,75 – 9,62
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	4,20(2)
$\sigma^{[b]}$	1,512

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.



**Abbildung 49: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Mn(II).  $[M]_t = [L]_t = 1 \text{ mM}$**

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

In Abbildung 49 ist die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Mn(II) mit *cis*-daptp dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die 1:1 Spezies lediglich in einem pH-Bereich von 6 bis 9,62 auftritt. Mangan bildet eher schwache Komplexe, was an der Stabilitätskonstante von  $\log \beta_{110} = 4,20(2)$  deutlich wird. Die Tatsache ist ebenfalls aus Abbildung 50 zu erkennen. Der Titrationsverlauf beider Kurven ist bis zu einem pH-Wert von 7 nahezu identisch, d.h. im sauren Bereich findet noch keine Komplexbildung statt. Erst ab pH=7 tritt eine leichte pH-Absenkung auf, aus der auf die Bildung des MnL-Komplexes geschlossen werden kann.

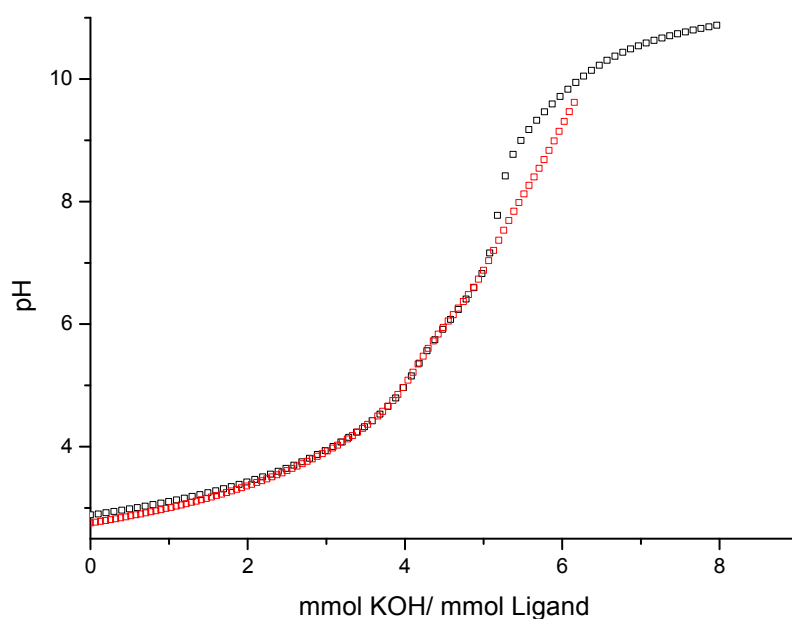


Abbildung 50: Titrationskurve des *cis*-daptp sowie des *cis*-daptp mit Mn(II)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.4. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Zn(II)

Die Stabilitätskonstanten der Zn(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen. Es wurden jeweils die Verhältnisse [M]:[L] 1:1<sup>[1]</sup>, 2:1 gemessen. Es konnte ein gemeinsames Teilchenmodell gefunden werden. In Tabelle 18 sind die Titrationsparameter sowie auch die erhaltenen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen dargestellt.

**Tabelle 18: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der potentiometrischen Titration von Zn(II) mit *cis*-daptp bei T=25°C**

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	Kontinuierlich	
Verhältnis [M]:[L]	1:1	2:1
Ionenstärke	0,1 M KCl	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1	2
Titrationmittel	0,1 M KOH	0,1 M KOH
Mischzeit [s]	700	900
Messpunkte	96	98
pH-Bereich	2,75 – 9,83	2,60 – 7,62
Anzahl der Messungen	4	4
$\sigma$ <sup>[b]</sup>	1,897	
$\log\beta_{110}$	8,07(1)	
$\log\beta_{111}$	14,728(8)	
$\log\beta_{112}$	18,48(4)	
$\log\beta_{11-1}$	-1,97(2)	
$\log\beta_{210}$	11,03(4)	
$\log\beta_{211}$	17,64(3)	

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Die Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen die mit Hyss<sup>[42]</sup> simulierten Teilchenverteilungen der gemeinsam ausgewerteten Messungen der verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnisse. In beide Verhältnisse konnten jeweils einkernige- sowie zweikernige Spezies mit eingerechnet werden. Zusätzlich konnte im äquimolaren Verhältnis aufgrund eines höheren pH Bereichs die deprotonierte Spezies  $\text{ZnLH}_{-1}$  gefunden werden. Dabei handelt es sich um einen 1:1 Komplex bei dem ein gebundenes Wasser am Zink deprotoniert ist. Der  $pK_S$ -Wert für die Deprotonierung eines koordinierenden Wassermoleküls liegt bei 10,0 und ist somit wenig höher als im  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex ( $pK_S = 9,7^{[19]}$ ). Im äquimolaren Verhältnis überwiegen die 1:1 Komplexe wobei die 2:1 Komplexe bei maximal 20% liegen.

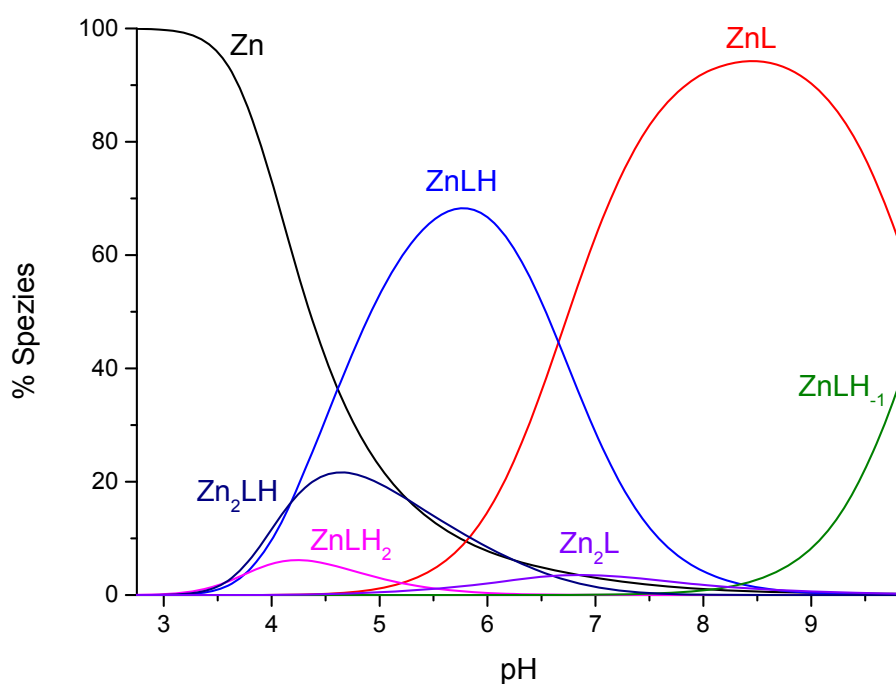
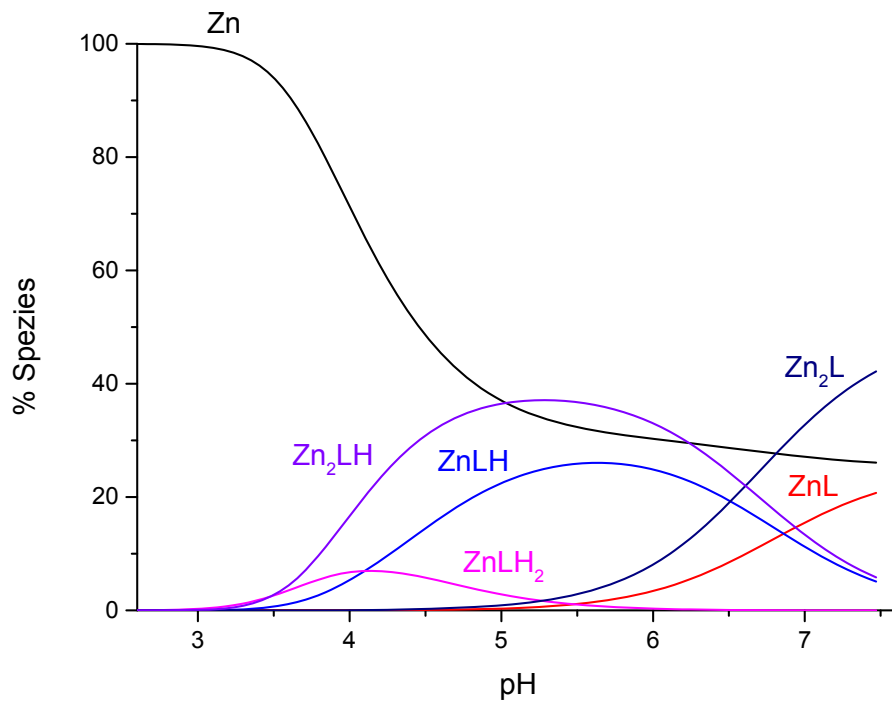


Abbildung 51: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Zn(II).  $[\text{M}]_i = [\text{L}]_i = 1\text{mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden



**Abbildung 52:** Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Zn(II).  $[M]_t=2\text{mM}$   
 $[L]_t=1\text{mM}$

Im Metall Ligand Verhältnis 2:1 ist das Auftreten der ein- bzw. zweikernigen Spezies prozentual gleich. Aufgrund einer Niederschlagsbildung konnte nur bis zu einem pH-Wert von 7,62 gemessen werden. Dies hat zur Folge dass in diesem Verhältnis keine deprotonierten Spezies gefunden wurden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.5. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Cd(II)

Die Stabilitätskonstanten der Cd(II) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden<sup>[2]</sup>. Die Messungen erfolgten in einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis.

Bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten mit dem Metall Cd(II) ist zu berücksichtigen, dass dieses Metall eine Affinität zur Komplexbildung mit Chlorid hat. Da in einem KCl Medium als Inertelektrolyt gemessen wurde, sind die gemessenen Stabilitätskonstanten nur als konditionelle Stabilitätskonstanten anzusehen. Die Stabilitätskonstanten müssten folglich im Chlorid freien Medium gemessen werden. Dieses war aufgrund des nicht Chlorid freien Liganden nicht möglich. So konnten die Stabilitätskonstanten mit dem Liganden nicht überprüft werden. Als Folge können die gemessenen Konstanten nur eingeschränkt mit denen anderer Metalle verglichen werden.

In Abbildung 53 ist die erhaltene Titrationskurve und in Tabelle 19 sind die Titrationsparameter sowie auch die erhaltenen konditionellen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen dargestellt.

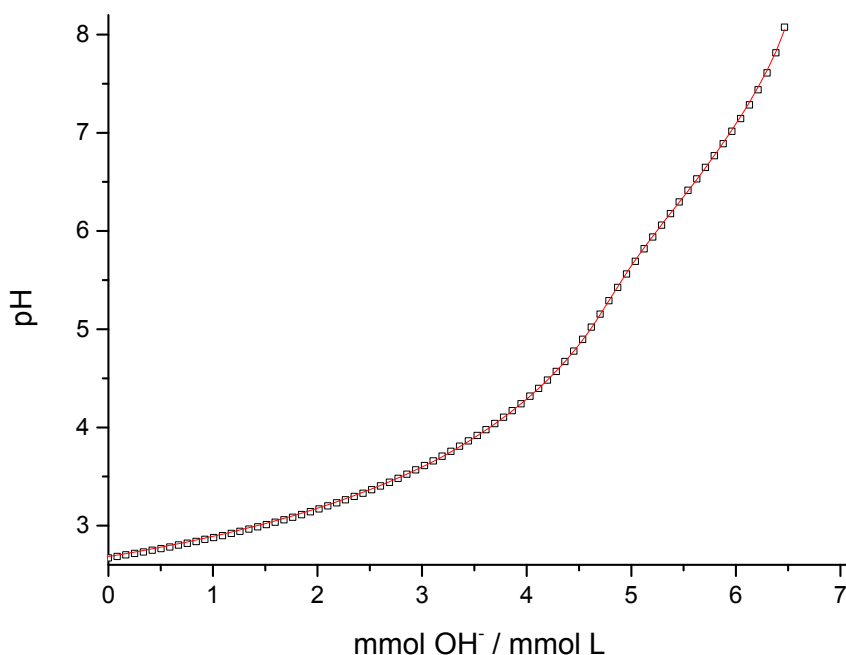


Abbildung 53: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Cd(II) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 19: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Cd(II) mit *cis*-daptp bei T=25°C**

Methoden	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	82
Gesamtzugabe [ml]	3,402
Mischzeit [s]	1000
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,70 – 8,07
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	5,29(2)
$\log \beta_{111}$	12,03(8)
$\sigma^{[b]}$	1,621

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

In Abbildung 54 ist die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Cd(II) mit *cis*-daptp im Chloridmedium aufgelistet. Auffällig ist, dass sich Komplexspezies erst ab einem pH-Wert von 5 bilden. Im geringeren pH-Bereich treten die Cd-Chlorokomplexe in Konkurrenz zu den *cis*-daptp Komplexen. Die individuelle Bildungskonstante vom [CdCl]-Komplex beträgt  $\log K = \log [CdCl]/[Cd][Cl] = 1,59$  (T=25°C, I=0,1M)<sup>[19]</sup>. Diese scheint zunächst sehr klein, aber es muss beachtet werden, dass die Messung im 100 fachen Überschuss an KCl als Inertelektrolyt durchgeführt wurde. Somit können am Anfang der Titration Cd-Chlorokomplexe vorliegen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

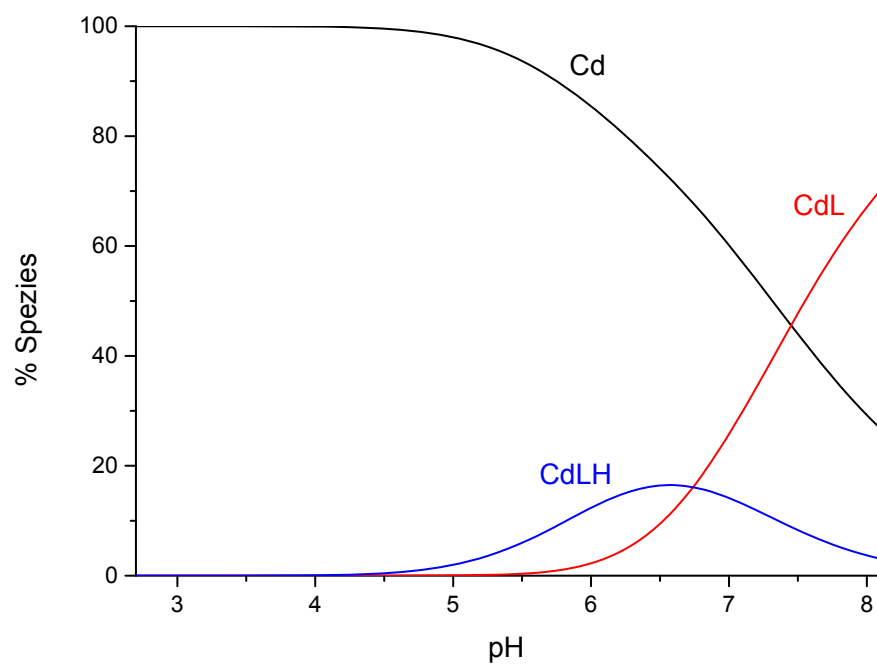


Abbildung 54: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Cd(II).  $[M]_t = [L]_t = 1 \text{ mM}$



### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.6. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Ga(III)

Die Stabilitätskonstanten der Ga(III) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden<sup>[4]</sup>. Die Messungen erfolgten in einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis und wurden zusammen ausgewertet.

Die Titrationskurve ist in Abbildung 55 und die Titrationsparameter sowie auch die erhaltenen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen sind in Tabelle 20 dargestellt.

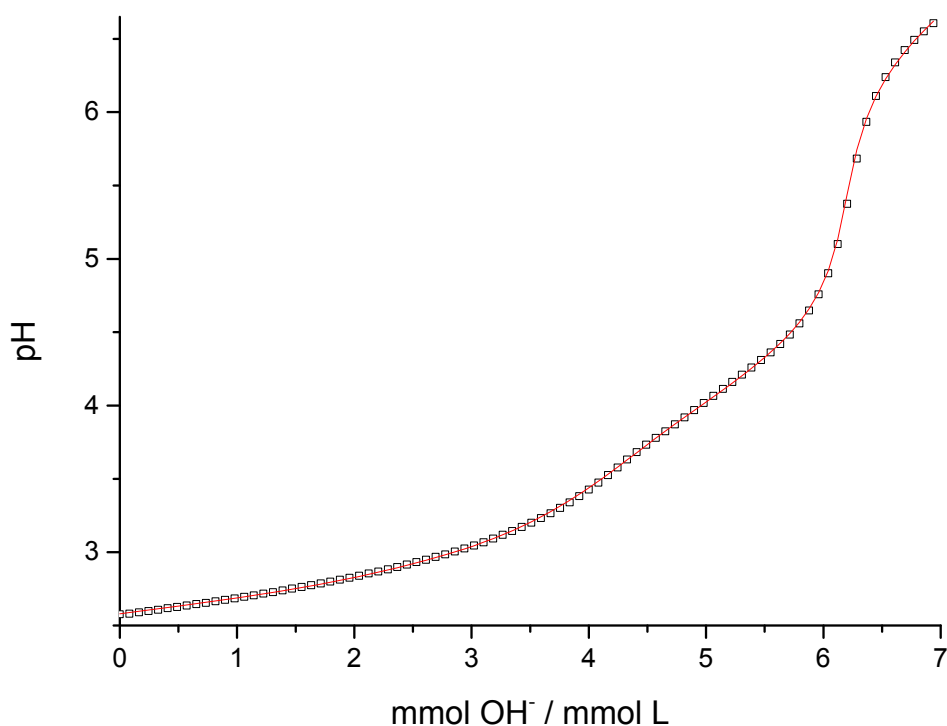


Abbildung 55: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Ga(III) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 20: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Ga(III) mit *cis*-daptp bei T=25°C**

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	85
Gesamtzugabe [ml]	3,57
Mischzeit [s]	1000
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,58 – 6,62
Anzahl der Messungen n	4
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	13,76(2)
$\log \beta_{112}$	21,47(5)
$\log \beta_{11-1}$	7,06(5)
$\log \beta_{11-2}$	0,20(4)
$\log \beta_{210}$	19,39(3)
$\sigma^{[b]}$	1,66

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

In Abbildung 56 ist die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Ga(III) mit *cis*-daptp dargestellt. Es liegen sowohl ein- als auch zweikernige Spezies vor. Ab einem pH-Wert von 4,5 bzw. 5,5 bilden sich die deprotonierten Spezies GaLH<sub>1</sub> bzw. GaLH<sub>2</sub> aus. Dies geschieht durch Deprotonieren eines bzw. zweier gebundenen Wassers am Ga(III)-Ion. Die Titration erfolgte bis zu einem pH-Wert von 6,62, da sich bei höheren pH-Werten Niederschlag bildete, der keine gültigen Messungen mehr erlaubte.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

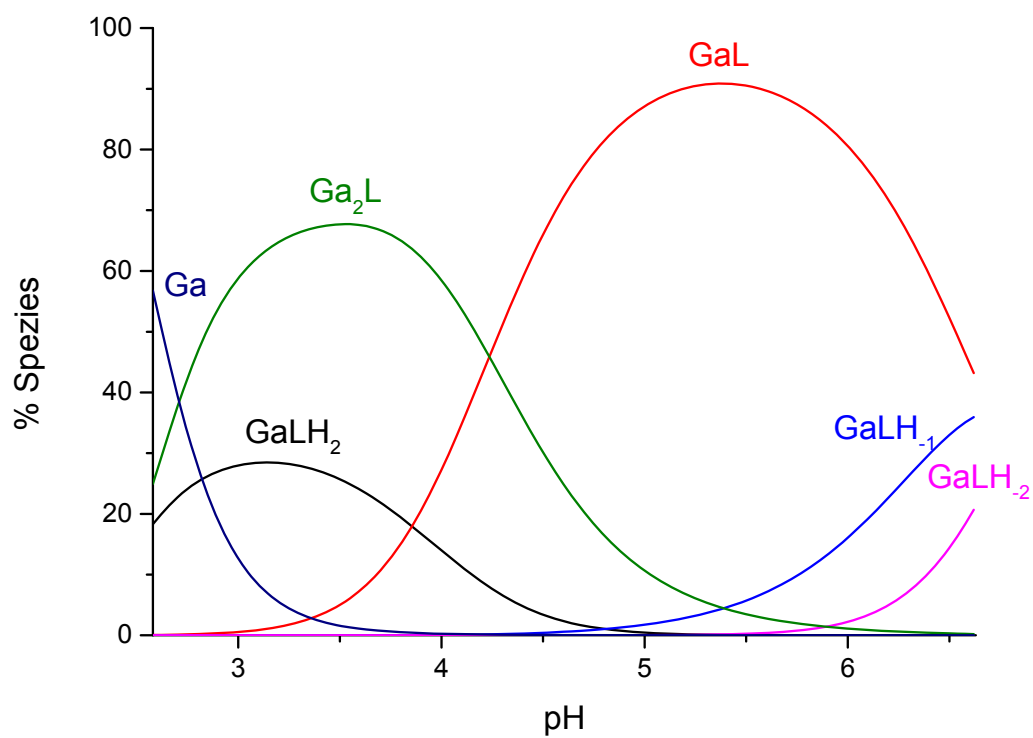


Abbildung 56: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Ga(III).  $[M]_i = [L]_i = 1 \text{ mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

#### 3.1.7. Komplexbildung des Liganden *cis*-daptp mit Gd(III)

Die Stabilitätskonstanten der Gd(III) – *cis*-daptp Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden<sup>[4]</sup>. Die Messungen erfolgten in einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis und wurden zusammen ausgewertet.

Die Titrationskurve ist in Abbildung 57 und die Titrationsparameter sowie auch die erhaltenen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen sind in Tabelle 21 dargestellt.

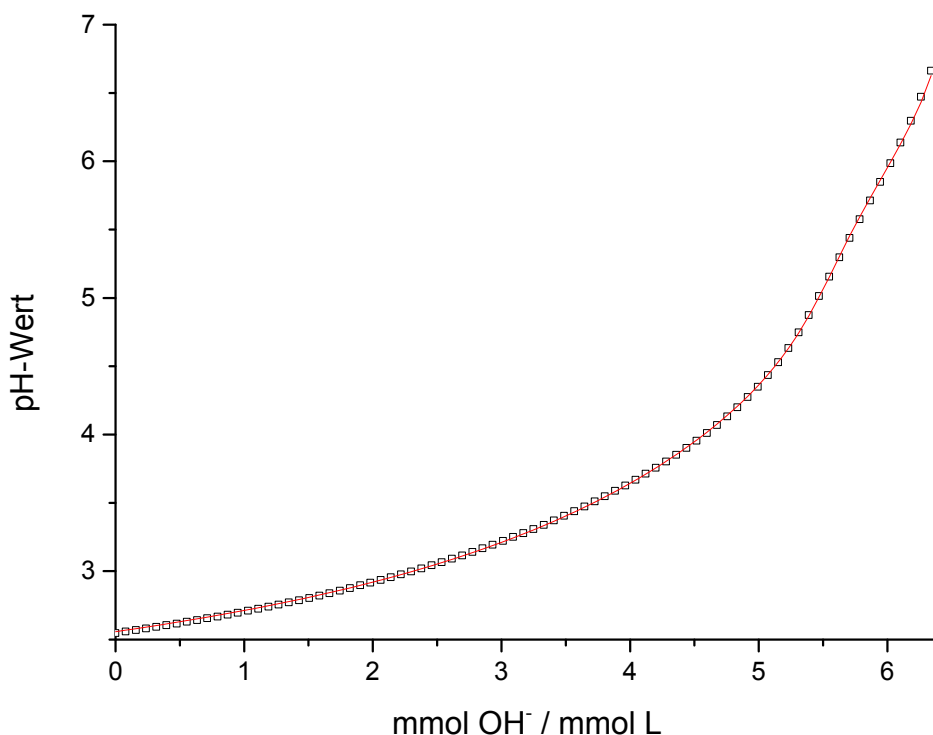


Abbildung 57: Titrationskurve des *cis*-daptp mit Gd(III) (gemessenen Werte □, berechneter Fit -)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 21: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Gd(III) mit *cis*-daptp bei T=25°C**

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	80
Gesamtzugabe [ml]	3,20
Mischzeit [s]	200
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,55 – 6,66
Anzahl der Messungen n	6
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{111}$	12,56(3)
$\log \beta_{112}$	18,14(4)
$\sigma^{[b]}$	1,85

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

In Abbildung 58 ist die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Gd(III) mit *cis*-daptp dargestellt. Im gemessenen pH-Bereich von 2,55 bis 6,66 konnten nur die jeweils einfach- und zweifach-protonierten Spezies gefunden werden. Durch weitere Erhöhung des pH-Wertes kam es zur Niederschlagsbildung.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

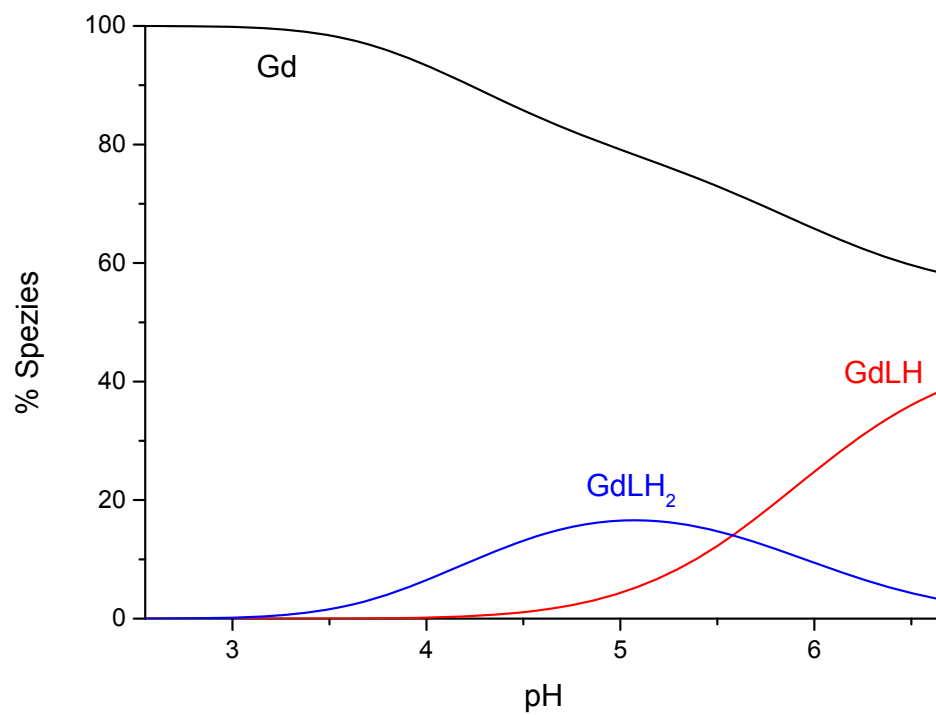


Abbildung 58: Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-daptp mit Gd(III).  $[M]_t = [L]_t = 1 \text{ mM}$

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

## 3.2. Zusammenfassung und Diskussion

### 3.2.1. Vergleich der erhaltenen Stabilitätskonstanten des *cis*-daptp

Tabelle 22 zeigt eine vergleichende Übersicht über die ermittelten Stabilitätskonstanten der verschiedenen Teilchen von Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II) mit dem Liganden *cis*-daptp.

**Tabelle 22: Vergleich der Stabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}^{[a]}$ ) des *cis*-daptp mit Metallen der ersten Übergangsreihe**

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II) <sup>*</sup>
$\log \beta_{110}$	4,20(2)	6,27(4)	7,98(2)	10,6(3)	8,07(1)	5,29(2)
$\log \beta_{111}$	--	13,21(4)	14,72(2)	17,22(2)	14,728(8)	12,03(8)
$\log \beta_{112}$	--	17,9(1)	18,64(6)	20,86(3)	18,48(4)	--
$\log \beta_{11-1}$	--	--	--	--	-1,97(2)	--
$\log \beta_{210}$	--	--	--	13,9(2)	11,03(4)	--
$\log \beta_{211}$	--	--	--	--	17,64(3)	--
$\log \beta_{212}$	--	--	--	23,74(9)	--	--

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

\*konditionelle Stabilitätskonstanten, gemessen im Cl<sup>-</sup>-Medium

Das Grundprinzip der Titrationsmessungen ist in Abbildung 59 dargestellt<sup>[43]</sup>. Es beruht auf einer Konkurrenzreaktion zwischen einem Proton, dem Liganden und dem eingesetzten Metall. Kommt es nun bei der Zugabe eines Metallkationes zur Komplexbildung, so werden bei dieser Reaktion Protonen frei. Damit erhöht sich die Protonenkonzentration und somit sinkt der pH-Wert. Daher ist die pH-Wert Absenkung ein Maß für die Bildung stabiler Komplexe. Bei der Titration eines sehr starken Komplexes, dessen Gleichgewicht zu Beginn der Titration schon vollständig auf der Seite des Komplexes liegt, entspricht die Titrationskurve, der einer starken Säure.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

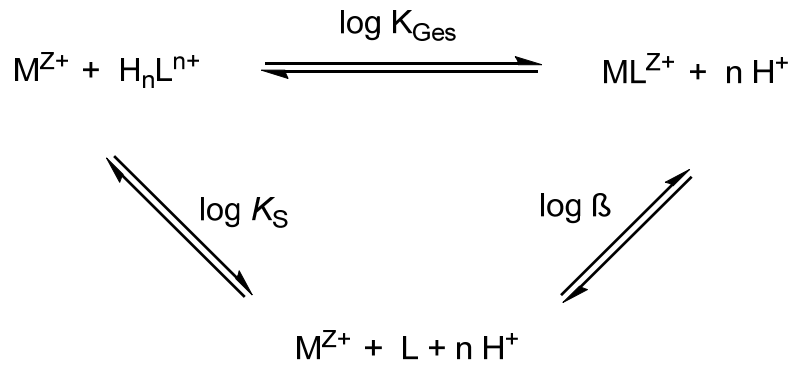


Abbildung 59: Zusammenhang zwischen der Protonierung und der Komplexbildung eines Liganden mit den entsprechenden Konstanten ( $K_{\text{ges}}$ : Gesamtreaktionskonstante,  $K_S$ : Säurekonstante,  $\beta$ : Bruttokomplexbildungskonstante).

In Abbildung 60 ist ein direkter Vergleich der Titrationskurven des reinen Liganden *cis*-daptp mit den Metallen Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) und Fe(II) zu sehen.

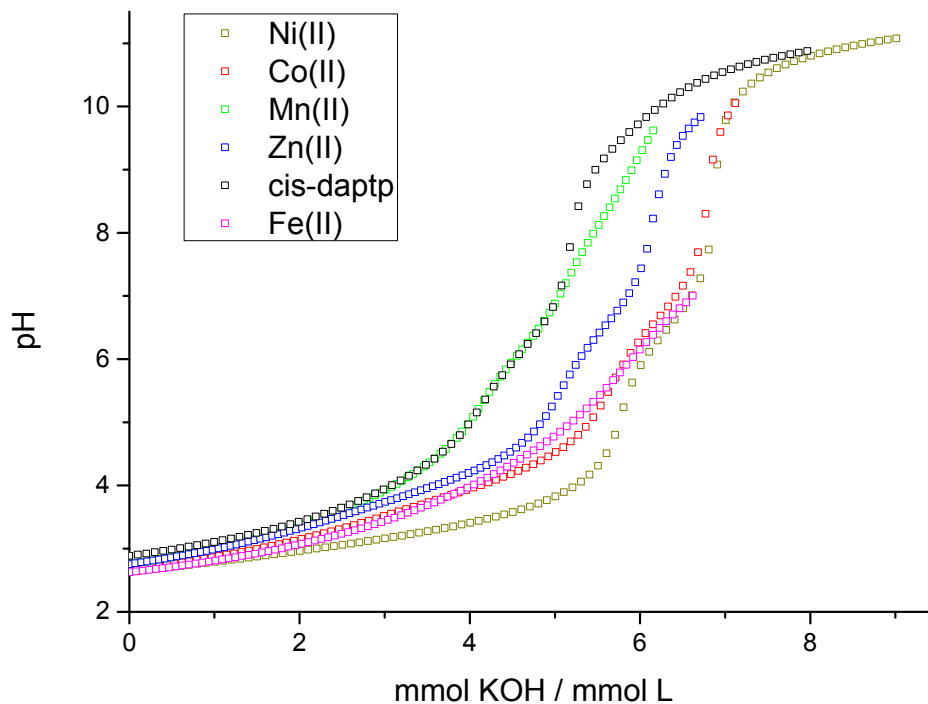


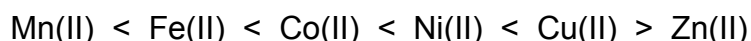
Abbildung 60: Titrationskurven des *cis*-daptp sowie die mit gemessenen Metalle Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) und Fe(II).



### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Wie anhand der pH-Wert Absenkung zu sehen ist bildet, Nickel die stärksten Komplexe mit *cis*-daptp und Mangan die schwächsten Komplexe. Dies ist auch in den Stabilitätskonstanten in Tabelle 22 reflektiert.

Die Reihenfolge der Komplexstabilitäten der entsprechenden Metalle entspricht dem zu erwarteten Verlauf der Irving-Williams-Reihe. Sie beschreibt die Stabilität der gebildeten Metallkomplexe eines Liganden mit Metallen der ersten Übergangsreihe des Periodensystems<sup>[44,45]</sup>. Es kann folgende Reihe aufgestellt werden.



Diese Reihenfolge wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Zum einen ist es der kleiner werdende Ionenradius<sup>[6]</sup>, wodurch die Lewis-Säurestärke zunimmt, und zum anderen ist es die Zunahme der Bindungs- und Kristallfeldstabilisierungsenergien durch die weiteren Elektronen im  $t_{2g}$ -Band. Obwohl Zink den kleinsten Ionenradius besitzt, bildet es weniger stabile Komplexe als Nickel. Dies rührt daher, dass Zn(II) eine vollbesetzte d-Schale besitzt und somit im Komplex keine Ligandfeldstabilisierung auftritt.

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der Metall-Ligand(ML)-Komplexe ist in Abbildung 61 nach Irving-Williams dargestellt. Trägt man die Stabilitätskonstanten gegen die Ordnungszahlen der Metalle auf, nimmt die Stabilität der ML-Komplexe von Mangan hin zu Nickel zu und zu Zink hin wieder ab. Dies entspricht dem erwarteten Verlauf nach Irving-Williams. Kupfer konnte aufgrund Niederschlagsbildung nicht gemessen werden und fehlt in dieser Reihe.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

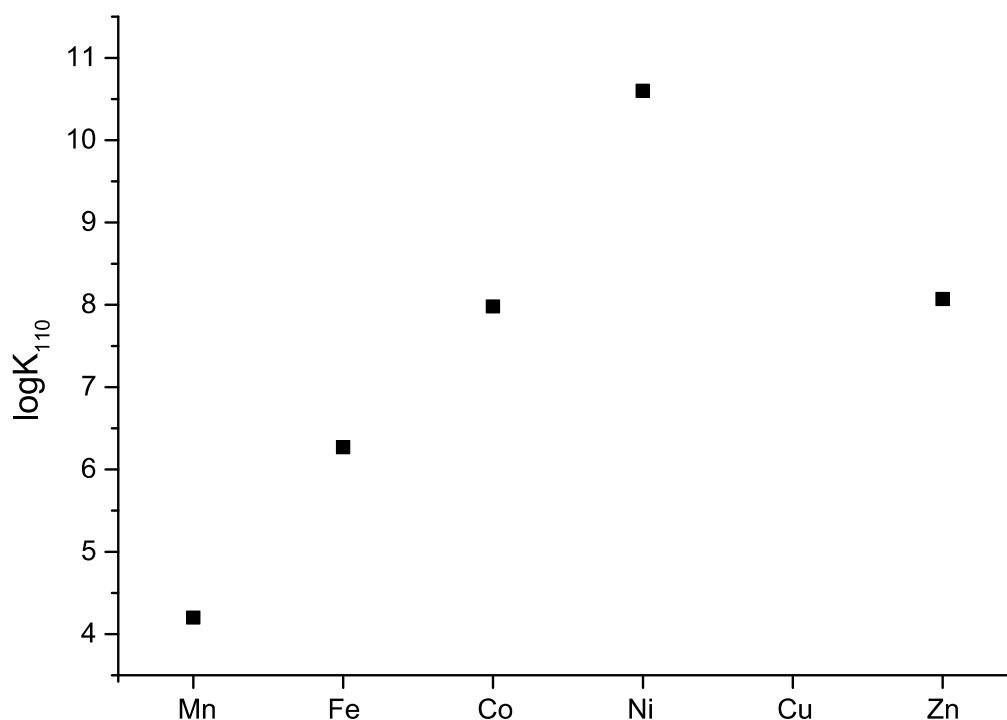


Abbildung 61: Auftragung der Stabilitätskonstanten der [ML]-Komplexe von *cis*-daptp gegen die Ordnungszahl nach Irving-Williams<sup>[44]</sup>

#### 3.2.2. Koordination des Liganden *cis*-daptp mit Metallionen

Da der Ligand *cis*-daptp mit Metallen, außer mit Kupfer, keine Kristalle bildete muss eine mögliche Koordination mittels Vergleich von Stabilitätskonstanten vergleichbarer Systeme in der Literatur erfolgen. Zompa hat schon 1971 einen Vergleich mit dem Liganden *cis,cis*-TACHTA durchgeführt, um einen Rückschluss auf die Koordination dieses Liganden zu erhalten<sup>[46]</sup>. *Cis,cis*-TACHTA besitzt sechs mögliche Koordinationsstellen, und wurde folglich mit anderen sechszähligen Liganden verglichen. Das Ermitteln der Koordination mittels Vergleich wurde auch von Billo 1975 mit dem Liganden DACODA durchgeführt<sup>[47]</sup>. DACODA ist ein vierzähliger Ligand und wurde von Billo mit EDDA verglichen, der ebenfalls vierzähliger ist.

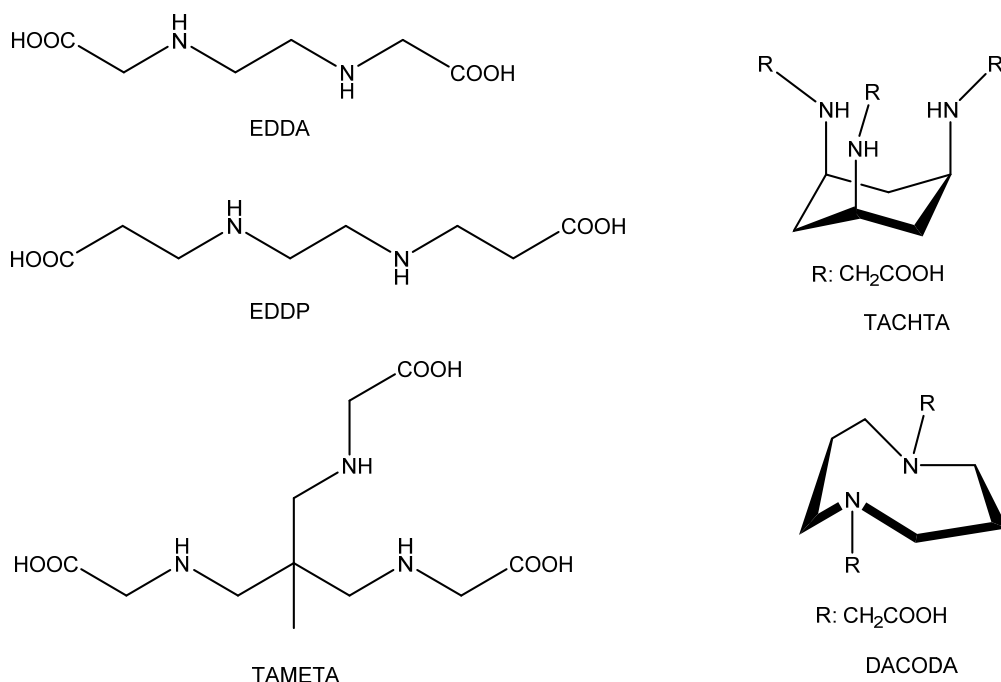
### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Um die Koordination des Liganden *cis*-daptp fest zu stellen, wurde nun ein Vergleich mit ähnlichen Ligandentypen durchgeführt. *Cis*-daptp hat sechs mögliche Koordinationsstellen: zum einen über den Stickstoff der drei Amine, von denen jeweils zwei exocyclisch und eines endocyclisch stehen, zum anderen über einen Sauerstoff der drei Propionsäure Gruppen. Es ist also sowohl eine N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordination als auch eine N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Koordination möglich. Eine Auswahl vergleichbarer Liganden sind in Tabelle 23 aufgeführt. Dabei wurden sowohl lineare also auch cyclische Liganden berücksichtigt.

**Tabelle 23: Vergleich der Stabilitätskonstanten (logK<sub>ML</sub>) der [ML]-Komplexe der ausgewählten Liganden und Metalle**

	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Koordination			N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -Koordination		<i>cis</i> -daptp
	DACODA	EDDA	EDDP	TACHTA	TAMETA	
<b>Ni(II)</b>	10,3 <sup>[47,48]</sup>	13,6 <sup>[49-51]</sup>	9,3 <sup>[52]</sup>	16,6 <sup>[46]</sup>	15,67 <sup>[53]</sup>	10,6(3) <sup>a</sup>
<b>Co(II)</b>	8,6 <sup>[54]</sup>	11,25 <sup>[50,51,55]</sup>	7,3 <sup>[52]</sup>	13,8 <sup>[46]</sup>	12,56 <sup>[53]</sup>	7,98(2) <sup>[2]a</sup>
<b>Fe(II)</b>	--	8,63 <sup>[56]</sup>	6,3 <sup>[52]</sup>	--	--	6,27(4) <sup>a</sup>
<b>Zn(II)</b>	11,2 <sup>[57]</sup>	11,1 <sup>[50,51,58]</sup>	7,6 <sup>[52]</sup>	13,84 <sup>[46]</sup>	12,78 <sup>[53]</sup>	8,07(1) <sup>[1]a</sup>
<b>Mn(II)</b>	--	7,0 <sup>[51,58]</sup>	3,4 <sup>[52]</sup>	--	--	4,20(2) <sup>[1]a</sup>

[a] Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen.



**Abbildung 62: Strukturen der Liganden aus Tabelle 23**

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Der Vergleich der in Tabelle 23 aufgelisteten Stabilitätskonstanten der ML-Komplexe der einzelnen Liganden zeigt die größte Übereinstimmung für die  $N_2O_2$  Koordination. Das lässt auf das Ergebnis schließen, dass der Ligand *cis*-daptp über die zwei exocyclischen Amine sowie die daran gebundenen Propionsäurereste koordinieren muss. Eine  $N_3O_3$  Koordination kann wegen der erheblich größeren Abweichungen ausgeschlossen werden. Die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten sind auf die unterschiedlichen Strukturen (linear, cyclisch) zurückzuführen. Ein weiterer Fakt, dass der Ligand *cis*-daptp eine  $N_2O_2$ -Koordination durchführt, ist in Abbildung 67 zu sehen. Dort koordiniert der Ligand ebenfalls über eine  $N_2O_2$ -Bindung an das Kupfer.

#### 3.3. Untersuchung der Komplexbildung des Liganden *cis-dapta*

##### 3.3.1 Röntgenkontrastmittel

Wie in Kapitel 1.3.2. bereits beschrieben wurde, können durch die Einführung von Carbonsäureresten weitere Koordinationsstellen geschaffen werden. Einige dieser Verbindungen finden Anwendung in der MRT.

Die MRT beruht hauptsächlich auf der resonanten Anregung der Protonen im Körper. Da sich die Protonendichte des Körpers in den verschiedenen Geweben und Organen unterscheidet, können in sehr starken Magnetfeldern diese zur Bildgebung genutzt werden<sup>[59]</sup>. Zur Verstärkung der Kontraste werden seit Jahren Gd(III)-Komplexe eingesetzt, da Gadolinium mehrere ungepaarte Elektronen sowie isotropisch magnetische Eigenschaften besitzt. Freies Gadolinium im Körper ist aber sehr toxisch<sup>[60]</sup>, deswegen werden nur Komplexe mit einer hohen Stabilität als Kontrastmittel verwendet. Für klinische Anwendung entscheidend ist, dass die verabreichten Gadoliniumkomplexe im Körper nicht dissoziieren und dadurch das gebundene Gadolinium wieder frei wird. Dazu muss auch eine lange Verweilzeit des Kontrastmittels im Körper unterbunden werden, da die Möglichkeit eines Metall-Ligand-Austausches (z.B. mit Zink) stattfinden kann<sup>[61,62]</sup>. Deshalb werden die Kontrastmittel so ausgewählt, dass sie innerhalb weniger Stunden wieder aus dem Körper ausgeschieden werden<sup>[63]</sup>.

Durch die Anwesenheit von Wassermolekülen in der Koordinationssphäre des Gadoliniums<sup>[64]</sup> verkürzen sich die Relaxationszeiten der umgebenden Wassermoleküle im starken Magnetfeld und nach intravenöser Gabe eines Gadolinium-Kontrastmittels wird der Kontrast zwischen den verschiedenen Gewebearten in einer MRT-Aufnahme schärfer. Mehrkernige Gadoliniumkomplexe, die eine hohe Gadoliniumdichte aufweisen, zeigen zudem eine bessere Trennschärfe. Aus diesem Beispiel kann die Bedeutung neuer effektiver Chelatbildner illustriert werden. Es ist also relevant die Eigenschaften zu ermitteln, die einen guten Chelatbildner auszeichnen, der die verschiedenen Anforderungen zufriedenstellend erfüllt.

Weitere Liganden bzw. Komplexbildner mit Gadolinium, die von Yu et al. synthetisiert wurden, sind in Abbildung 63 zu sehen<sup>[27]</sup>.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

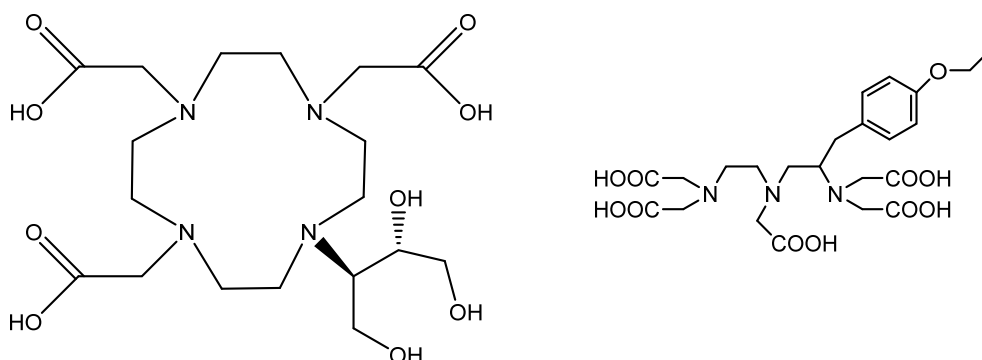


Abbildung 63: H<sub>3</sub>DO3A-butol (links) und H<sub>5</sub>EOB-DTPA (rechts)

Diese Metallkomplexe weisen aber eine zu niedrige Komplexbildungskonstante gepaart mit einem niedrigen Metallgehalt auf. Zur weiteren Verbesserungen der Kontrastmittel sind mehrkernige Spezies hoher Stabilität erforderlich. In der Arbeitsgruppe Hegetschweiler wurden weitere neue vielversprechende Metallkomplexe hergestellt und in Bezug auf ihre Eignung als Kontrastmittel untersucht<sup>[32]</sup>.

Der in dieser Arbeit hergestellte Ligand *cis*-dapta wurde hinsichtlich seiner koordinationschemischen Eigenschaften mit Gd(III) getestet.

#### 3.3.2. Komplexbildung des Liganden *cis*-dapta mit Gd(III)

Die Stabilitätskonstanten der Gd(III) – *cis*-dapta Komplexe konnten in einem 0,1 M KCl Medium bei 25°C bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis und wurden zusammen ausgewertet. In Tabelle 24 sind die Titrationsparameter sowie auch die erhaltenen Stabilitätskonstanten der gemeinsam ausgewerteten Messungen dargestellt. Der Titrationsverlauf ist in Abbildung 64 dargestellt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 24:** : Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen Titration von Gd(III) mit *cis*-dapta bei T=25°C

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] <sub>t</sub> , mM	1
[M] <sub>t</sub> , mM	1
Titrationmittel	0,1 M KOH
Anzahl der Messpunkte	86
Gesamtzugabe [ml]	3,40
Mischzeit [s]	800
Max. Wartezeit [s]	120
pH-Bereich	2,37 – 10,45
Anzahl der Messungen n	4
<b>Teilchen</b>	
$\log \beta_{110}$	16,70(2)
$\log \beta_{111}$	23,66(2)
$\log \beta_{11-1}$	5,24(6)
$\sigma^{[b]}$	1,214

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller Messungen.

[b]  $\sigma$  - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller Messungen und wurde aus Hyperquad entnommen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

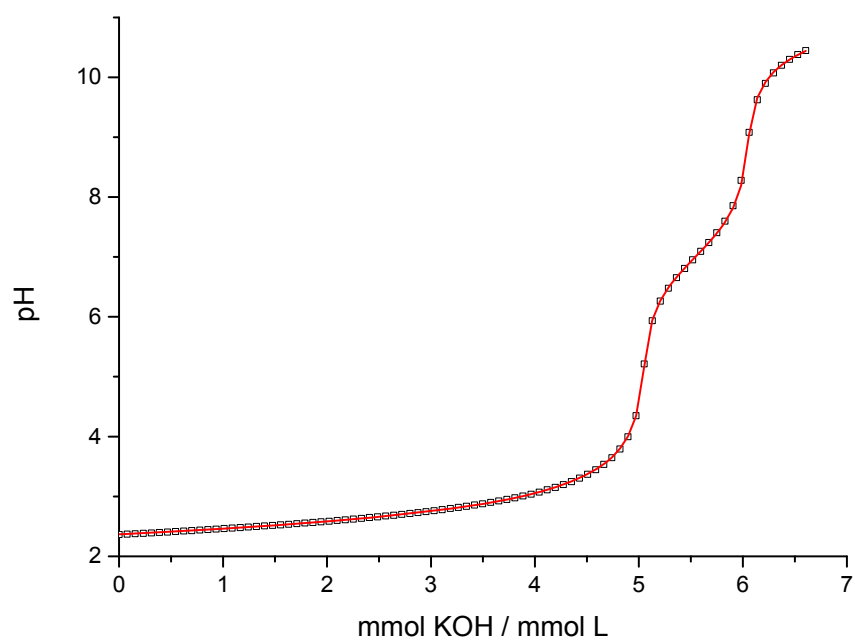


Abbildung 64: Titrationskurve des *cis*-dapta mit Gd(III) (gemessenen Werte  $\square$ , berechneter Fit -)

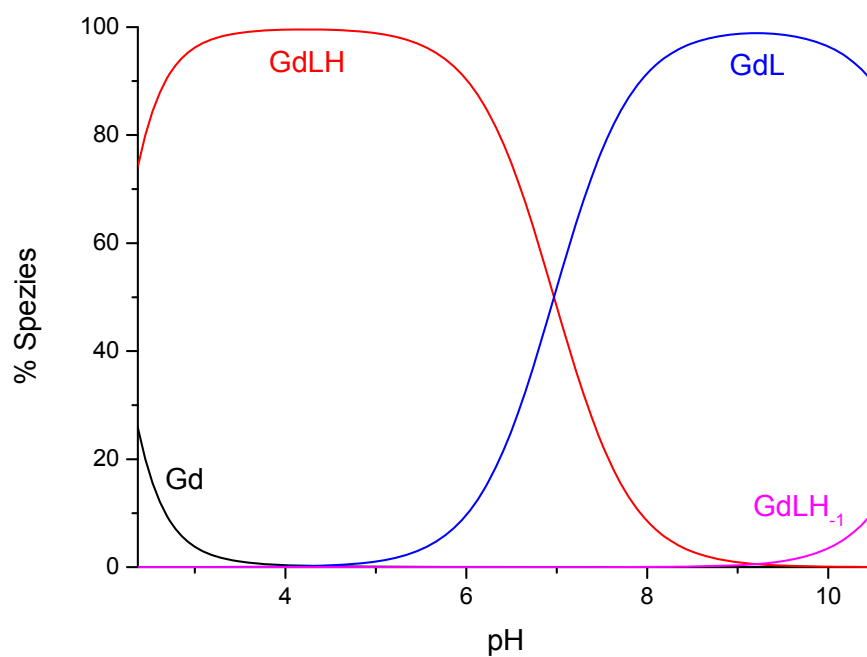


Abbildung 65: : Mit Hyss simulierte Teilchenverteilung des Liganden *cis*-dapta mit Gd(III).  $[M]_t = [L]_t = 1 \text{ mM}$



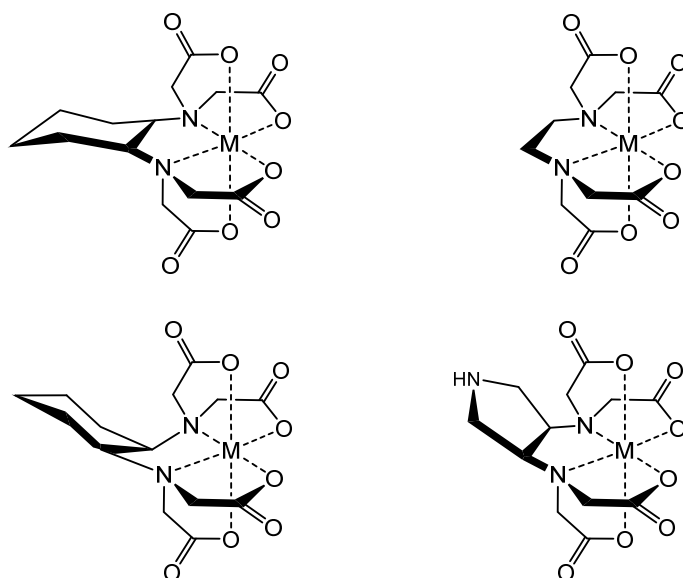
### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Abbildung 65 zeigt die simulierte Teilchenverteilung der Messung von Gd(III) mit *cis*-dapta. Zu erkennen ist, dass schon zu Beginn der Titration der einfach protonierte GdLH-Komplex zu 75% vorliegt. Des Weiteren ist kritisch zu bewerten, dass am Anfang der Titration nur 25% freies Metall zu Verfügung steht. Daher sind die berechneten Stabilitätskonstanten mit Vorbehalt zu genießen. *Cis*-dapta bildet nur einkernige Metallkomplexe mit Gd(III). Die Stabilitätskonstante der 1:1 Spezies ist im Vergleich mit dem Liganden DOTA ( $\log\beta_{110}=24,7^{[19]}$ ) um acht Einheiten kleiner und somit ist die Gd(III)-DOTA um einiges stabiler. Das hat zur Folge das Gd(III)-*cis*-dapta nicht als potientiell Kontrastmittel in Frage käme.

**Tabelle 25: Vergleich der Stabilitätskonstanten der Liganden des 1:1 Komplexspezies von Gd(III) mit *trans*-CDTA, EDTA und *cis*-dapta.**

	$\log \beta_{110}$
<i>trans</i> -CDTA	18,82 <sup>[19,65,66]</sup>
EDTA	17,35 <sup>[19,67,68]</sup>
<i>cis</i> -CDTA	4,37 <sup>[69]</sup>
<i>cis</i> -dapta	16,70

In Tabelle 25 ist ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1 Komplexe von Gadolinium(III) mit den strukturverwandten Liganden *trans*-CDTA, *cis*-CDTA, EDTA und *cis*-dapta dargestellt. Alle vier Liganden koordinieren mit ihren tertiären Aminen und den Sauerstoffatomen der OH-Gruppen der Carbonsäuren (Abbildung 66) an Gadolinium(III).



**Abbildung 66: Schematische Darstellung der Koordination von *trans*-CDTA (oben links), EDTA (oben rechts), *cis*-CDTA (unten links) und *cis*-dapta (unten rechts).**

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

Die höhere Stabilitätskonstante von *trans*-CDTA gegenüber EDTA ist wie folgt zu erklären<sup>[70]</sup>. Während der Komplexbildung von EDTA muss die Kohlenstoffbindung zwischen den Stickstoffatomen rotieren um die Amine in eine günstigere Bindungsposition zu bringen. Im *trans*-CDTA gibt es eine Rotationseinschränkung der Kohlenstoffbindung, aber da die Stickstoffatome des Liganden sehr nahe beieinander stehen ist nur eine sehr kleine Orientierung notwendig um den Ligand an ein Metall zu binden. Diese Tatsache macht den Unterschied der Stabilitätskonstanten der beiden Liganden aus.

Schaut man nun auf den Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-CDTA so liegt die Ebene des Cyclohexanrings im *trans*-CDTA ungefähr in der Ebene, die von den zwei Stickstoffatomen und den äquatorialen Sauerstoffatomen der Acetatgruppen aufgespannt wird und somit weiter weg vom Rest des Moleküls. Beim *cis*-CDTA ist es nun anders. Dort liegt der Cyclohexanring nun schräg zur Stickstoff-Sauerstoff-Ebene, welches nun zur Beeinflussung der Koordination beiträgt. Die Folge sind die kleineren Stabilitätskonstanten von *cis*-CDTA im Vergleich zu *trans*-CDTA<sup>[70]</sup>.

Betrachtet man nun den Liganden *cis*-dapta so liegt der Fünfring auch nicht in der Stickstoff-Sauerstoff-Ebene und könnte dadurch auch zur Beeinflussung bei der Koordination beitragen. Zusätzlich befindet sich noch ein sekundäres Amin im Pyrrolidinring, welches ebenfalls zur Beeinflussung beitragen kann. Somit kann die niedrigere Stabilitätskonstante, wie sie in Tabelle 25 dargestellt ist, erklärt werden.

## 4. Kristallstrukturen

### 4.1. Kristallstruktur von *cis*-daptp mit Cu(II)

Bei Zugabe äquimolaren Mengen des Liganden zu einer wässrigen Lösung von  $\text{CuCl}_2$  bildete sich binnen Sekunden ein blauer Feststoff. Dieser wurde solange mit KOH versetzt bis sich der Niederschlag gerade wieder auflöste. Die entstandene blaue Lösung wurde einen Tag im Exsikkator unter Salzsäureatmosphäre aufbewahrt und es bildeten sich blaue Einkristalle, die röntgenstrukturanalytisch und mittels Elementaranalyse untersucht werden konnten. Die Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $R_1$ : 2,48%,  $wR_2$ : 6,54%) gelöst werden. Wie in Abbildung 67 zu sehen ist, ergab die Röntgenstrukturanalyse einen 1:1 Komplex, in dem das Kupferatom fünffach koordiniert ist. Das Kupferatom ist über ein Stickstoffatom der exocyclischen Amine sowie je ein Sauerstoffatom der Carbonsäure des Liganden und ein Chloridion koordiniert. Zu sehen ist auch, dass die Lösung so sauer war, dass die Carbonsäure am endocyclischen Amin protoniert ist.

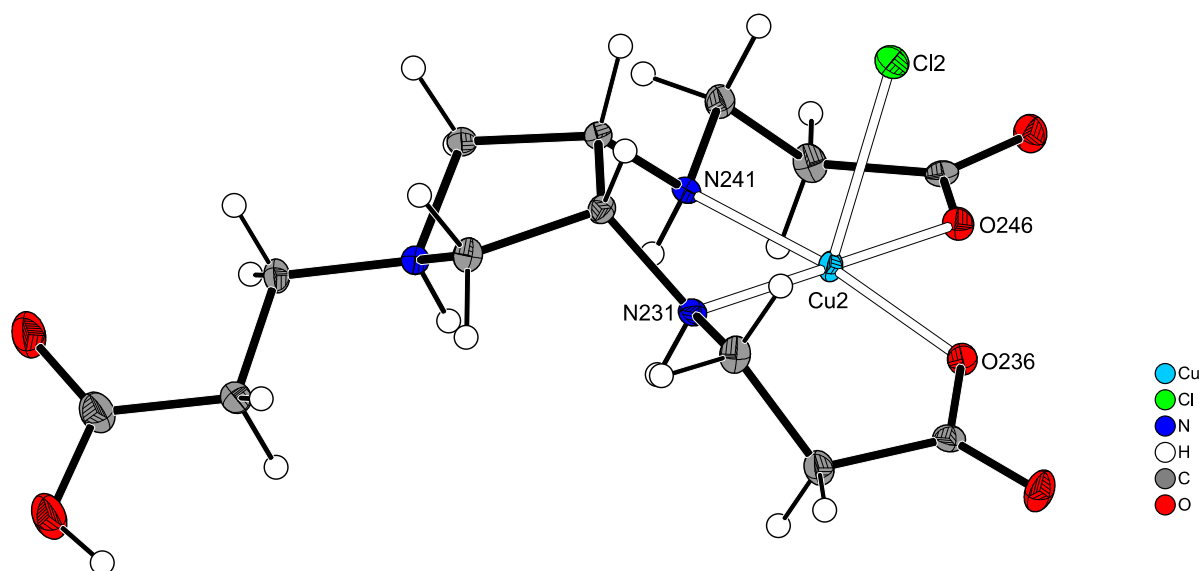


Abbildung 67: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{daptp})\text{Cl}] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Das Lösemittelmolekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

#### 4. Kristallstrukturen

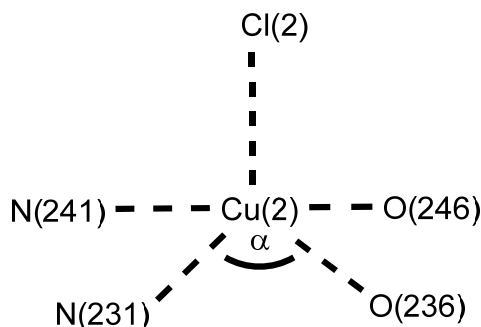


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Koordination an Cu(II)

Für die Koordinationszahl von fünf kommen sowohl Strukturen mit einer trigonalen Bipyramide als auch einer quadratischen Pyramide in Frage. Viele Strukturen können aber auch zwischen den beiden Koordinationsgeometrien liegen. Mit Hilfe der Quantifizierung nach Addison<sup>[71]</sup> kann mit Berechnung des Parameters  $\tau$  eine Aussage über die Koordinationsgeometrie eines Komplexes getroffen werden. Für den Parameter  $\tau$  gilt:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ}$$

wobei  $\beta$  der größere der beiden basalen Winkel ist. Dieser Parameter gibt den Grad an, wie weit sich eine Struktur von der quadratischen Pyramide zur trigonalen Bipyramide entfernt. Bei  $\tau = 0$  liegt eine ideal quadratisch pyramidale und bei  $\tau = 1$  eine ideal bipyramidale Struktur vor. Für  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{dapt})\text{Cl}]$  ist Cl(2) der axiale Ligand und der Winkel  $\alpha$  (N(241)-Cu(2)-O(236)) beträgt  $173,6^\circ$ , während  $\beta$  (N(231)-Cu(2)-O(246))  $175,8^\circ$  beträgt. Für  $\tau$  erhält man einen Wert von 0,04. Dieser Wert liegt ganz nahe bei null und damit besitzt  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{dapt})\text{Cl}]$  eine quadratisch pyramidale Struktur.

Der Cu(2)-Cl(2) Abstand beträgt 264,5 pm. Dieser Wert liegt genau zwischen den bekannten kurzen (231 pm) und langen (298 pm) Cu-Cl Abständen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[72-74]</sup>.

#### 4. Kristallstrukturen

Die Bindungslängen sind in Tabelle 26 und Bindungswinkel sowie ein Vergleich mit einem literaturbekannten Liganden in Tabelle 27 aufgelistet.

**Tabelle 26: Ausgesuchte Bindungslängen [Å] in der Festkörperstruktur von [CuCl(H<sub>1</sub>-daptp)] · 1,5 H<sub>2</sub>O.**

	Bindungslänge [Å]	
	Cu(H <sub>1</sub> - <i>cis</i> -daptp)Cl	[Cu(acac)(tmen)Cl] <sup>[75]</sup>
Cu2 – N231	1,9986(14)	2,085(4)
Cu2 – N241	2,0066(13)	2,049(4)
Cu2 – O236	1,9769(11)	1,956(4)
Cu2 – O246	1,9676(11)	1,969(4)
Cu2 – Cl2	2,6454(5)	2,500(2)

**Tabelle 27: Vergleich der Bindungswinkel [°] von [Cu(H<sub>1</sub>-daptp)Cl] und [CuCl(acac)(tmen)]**

	Bindungswinkel [°]	
	[Cu(H <sub>1</sub> - <i>cis</i> -daptp)Cl]	[Cu(acac)(tmen)Cl] <sup>[75]</sup>
N231-Cu2-N241	86,64	85,2
N241-Cu2-O246	96,12	88,3
N231-Cu2-O236	95,78	88,7
O236-Cu2-O246	87,20	92,1
O246-Cu2-N231	175,81	158,4
O236-Cu2-N241	173,57	164,4

Vergleicht man nun die Bindungslängen mit ähnlichen Strukturen<sup>[75]</sup>, die auch quadratisch pyramidal an Kupfer koordinieren, so erkennt man, dass diese sehr ähnlich sind. Dabei ist zu beachten, dass der Komplex [Cu (acac)(tmen)Cl] aus zwei verschiedenen linearen Liganden besteht, was der Unterschied in den O-Cu-N Winkeln erklärt.

## 4.2. Kristallstruktur von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidin-3,4-diylldimethansulfonat

Da es von der Zwischenstufe 1-Acetylpyrrolidin-*cis*-3,4-Dimethansulfonsäureester bei der Synthese des *cis*-dap noch keine Kristallstruktur gab wurde das Produkt in heißem Aceton gelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen lassen. Es bildeten sich farblose Plättchen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Es ist zu beachten, dass normalerweise bei dem Produkt 1-Acetylpyrrolidin-*cis*-3,4-dimethansulfonsäureester am endocyclischen Amin eine Acetalschutzgruppe sitzt. Anscheinend wurde während der Synthese des *cis*-dap im ersten Syntheseschritt nicht jedes endocyclische Amin geschützt oder die Schutzgruppe wurde in weiteren Schritten wieder abgespalten. Das eingesetzte Methansulfonsäurechlorid reagierte mit dem sekundären Amin und bildete auch einen Feststoff. Dieser Feststoff kristallisiert unter den oben genannten Bedingungen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $R_1$ : 7,91%,  $wR_2$ : 19,48%). In Abbildung 69 ist die erhaltene Struktur dargestellt.

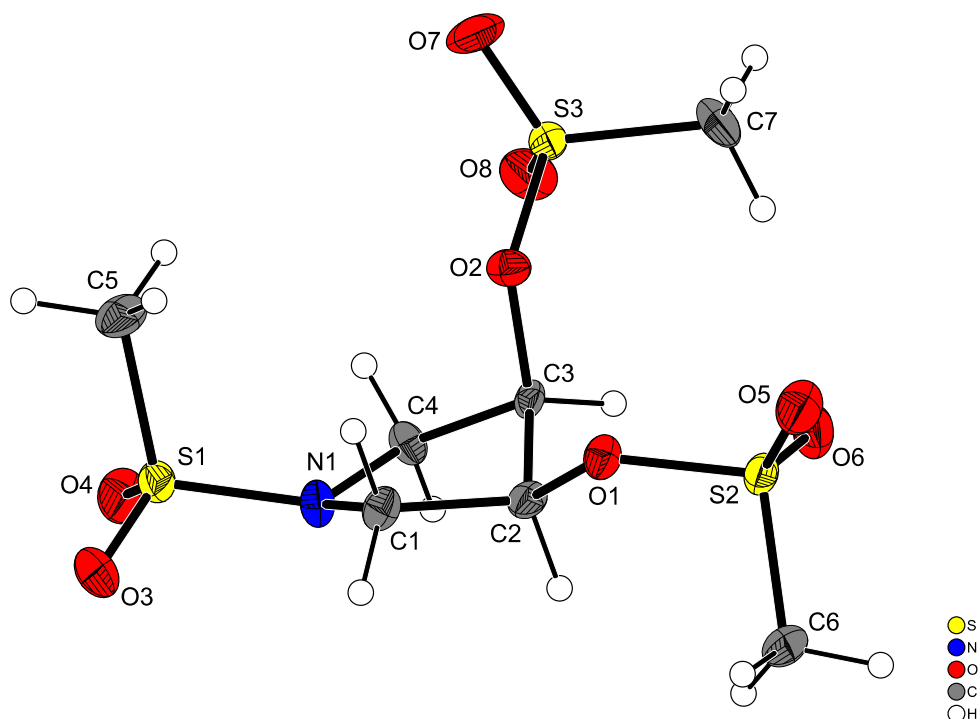


Abbildung 69: Kristallstruktur von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidin-3,4-diylldimethansulfonat als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben.

#### 4. Kristallstrukturen

Der Pyrrolidinring befindet sich in einer Envelope-Konformation, wobei die Estergruppen oberhalb der Ringebene in *cis*-Position zueinander liegen. Tabelle 28 zeigt ein Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkeln der in dieser Arbeit erhaltenen Struktur 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidin-3,4-diylldimethansulfonat (**1**) mit denen im Arbeitskreis Hegetschweiler erhaltenen Strukturen (1*R*,2*S*,4*s*)-Cyclopentantrimethansulfonsäureester (**2**)<sup>[16]</sup> und (1*R*,2*S*,4*r*)-Cyclopentantrimethansulfonsäureester (**3**)<sup>[76]</sup>.

Tabelle 28: Vergleich ausgesuchter Bindungslängen und Bindungswinkeln von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidin-3,4-diylldimethansulfonat (**1**), (1*R*,2*S*,4*s*)-Cyclopentan-1,2,4-trimethansulfonsäureester (**2**) und (1*R*,2*S*,4*r*)-Cyclopentantrimethansulfonsäureester (**3**)

		Struktur 1	Struktur 2	Struktur 3
<b>Bindungslängen [Å]</b>	C3-O2	1,450	1,454	1,467
	C2-O1	1,450	1,478	1,455
	O2-S3	1,593	1,583	1,584
	O1-S2	1,592	1,569	1,579
	S2-C6	1,746	1,747	1,744
	S3-C7	1,735	1,738	1,745
<b>Bindungswinkel [°]</b>	O2-C3-C4	110,0	109,0	108,7
	O1-C2-C1	108,0	108,9	111,4
	O1-S2-C6	103,9	103,9	103,2
	O2-S3-C7	103,6	103,1	102,7
	O1-C2-C3	114,1	112,4	109,5
	O2-C3-C2	106,9	106,4	107,8

Die Struktur 1 hat ein Pyrrolidingrundgerüst und die Strukturen 2 und 3 ein Cyclopentangrundgerüst (Abbildung 70). Jede Struktur hat drei Methansulfonsäureesterreste. Bei den Strukturen 1 und 3 stehen alle Reste *cis* und bei Struktur 2 stehen 2 *cis* und eine *trans* zueinander.

#### 4. Kristallstrukturen

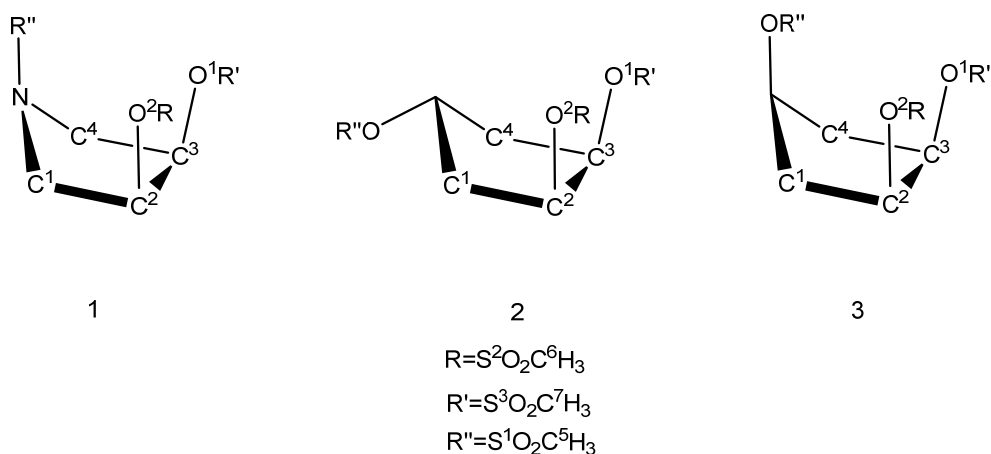


Abbildung 70: Darstellung der Strukturen 1, 2 und 3

Vergleicht man nun die Bindungslängen der C-O, S-O sowie S-C Bindungen der drei Strukturen, so lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen. Ebenso ist es bei der Betrachtung der ausgewählten Bindungswinkel O-C-C und S-O-C. Diese stimmen auch gut überein. Das Ergebnis des Vergleiches der drei Strukturen ergibt eine gute Konformität zueinander.

#### 4.3. Kristallstruktur von Pd(Bn*trans*-3,4-diaminopyrrolidin)<sub>2</sub>

Durch Reaktion von Palladium(II)chlorid mit zwei Äquivalenten Bn*trans*-dap, welches aus Chemikalienbestand kam, entstand zunächst eine rot braune Suspension. Diese wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und die entstandene hell gelbe Lösung an einen Anionentauscher DOWEX 1 X2 (OH<sup>-</sup>-Form) absorbiert. Anschließend wurde solange gespült bis das Eluat neutral war. Die vereinigten Eluate wurden eingeeengt und mit 70% Perchlorsäure versetzt. Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich schwach gelbe Einkristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Die Struktur, welche ein Inversionszentrum im Palladium besitzt, konnte in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c gelöst werden ( $R_1$ : 3,33%,  $wR_2$ : 9,62%). Die Struktur weist die für Palladium(II) bekannte quadratisch planare Geometrie auf. Die Pyrrolidinringe sind jeweils über ein Stickstoffatom des endo- und exocyclischen Amin an den gegenüberliegenden PdN<sub>4</sub> Ebenen lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 29 aufgelistet. Wie an den



#### 4. Kristallstrukturen

angegeben Winkeln zu erkennen ist, ist die Struktur leicht verzerrt und weicht von den idealen Winkeln ( $90^\circ$ ) eines quadratisch planaren Komplexes ab.

In Abbildung 71 ist die erhaltene Struktur dargestellt. Aufgrund der großen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome wurden die berechneten Fehlordinaten mit 78% zu 22% sowie zu je 50% beschrieben. Des Weiteren war es nicht möglich die Wasserstoffatome der Wassermoleküle O11 und O10 zu lokalisieren.

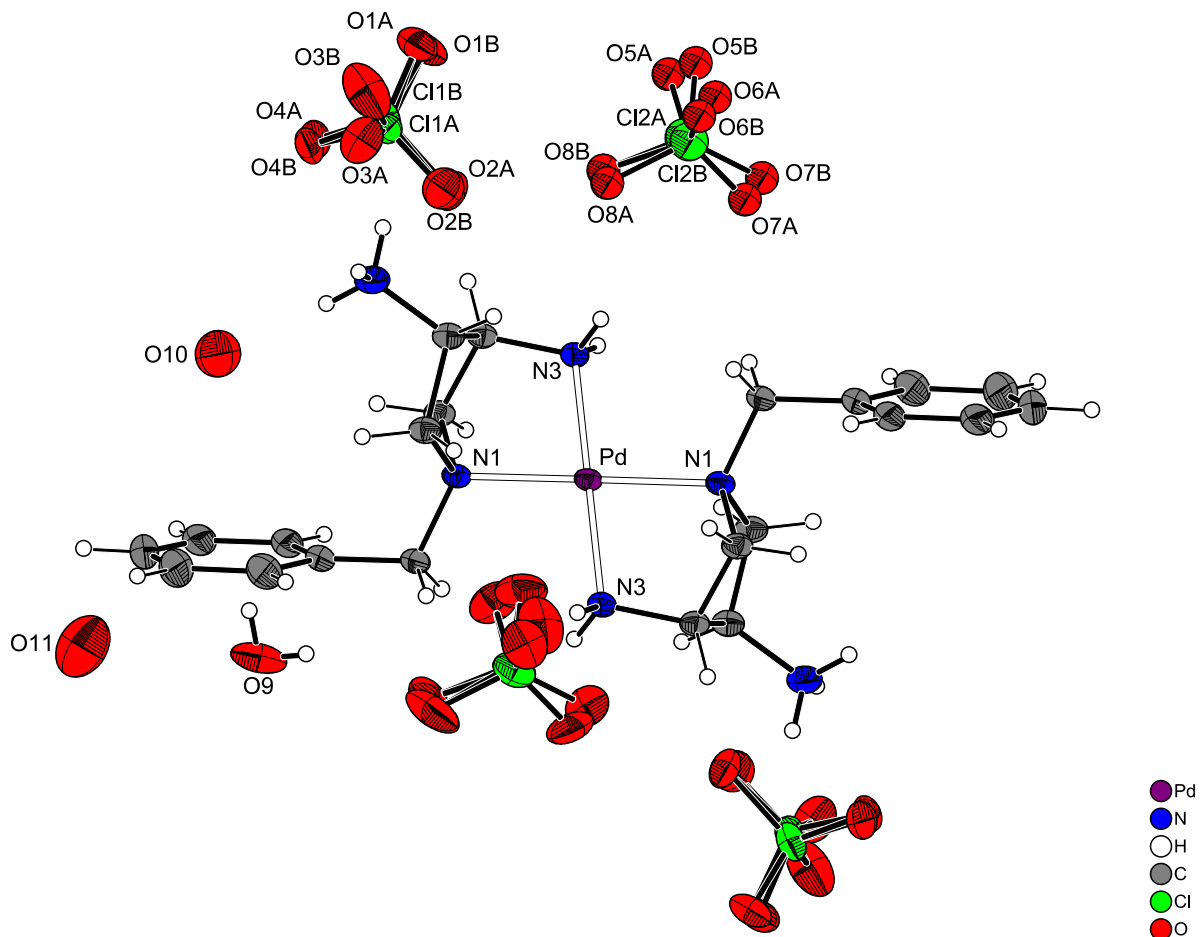


Abbildung 71: Kristallstruktur von  $\text{Pd}(\text{Bntrans-3,4-diaminopyrrolidin})_2$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben.

#### 4. Kristallstrukturen

**Tabelle 29: Ausgesuchte Bindungslängen[Å] und Bindungswinkel[°] in der Festkörperstruktur von Pd(Bn*trans*-3,4-diaminopyrrolidin)<sub>2</sub>**

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Pd – N1	2,0745(12)	N1-Pd-N1	180
Pd – N3	2,0526(12)	N3-Pd-N3	180
		N3-Pd-N1	81,62(5)
		N3-Pd-N1	98,38(5)

Tabelle 30 zeigt ein Vergleich der erhaltenen Struktur mit literaturbekannten Strukturen.

**Tabelle 30: Vergleich der Bindungslängen[Å] von Pd(Bn*trans*-dap)<sub>2</sub> mit anderen ausgewählten Strukturen**

		<b>Pd(Bn<i>trans</i>-dap)<sub>2</sub></b>	<b>Pd(<i>cis</i>-dap)<sub>2</sub><sup>[5]</sup></b>	<b>Pd(tach)<sub>2</sub><sup>[77]</sup></b>	<b>Pd(dach)<sub>2</sub><sup>[78]</sup></b>
<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Pd-N1</b>	2,0745	2,035	2,063	2,058
	<b>Pd-N2</b>	2,0526	2,039	2,055	--
<b>Bindungswinkel [°]</b>	<b>Pd-N1</b>	81,6	83,9	85,2	94,8
	<b>Pd-N2</b>	98,4	96,1	94,8	--

Die Pd-N-Bindungslängen aller angegebenen Komplexe sind konform und sie besitzen eine leicht verzerrte Geometrie eines quadratisch planaren Komplexes. Die einzelnen Pd-N-Winkel stimmen ebenfalls überein.

## 5. Experimenteller Teil

### 5. Experimenteller Teil

#### 5.1. Chemikalien

Es wurden handelsübliche Chemikalien der Firmen Sigma Aldrich, Merck AG, Alfa Aesar und Fluka in hoher spezifischer Reinheit und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Wasserfreie Lösemittel wurden von den Firmen Acros Organics (Methanol, Acetonitril) und Sigma-Aldrich (DMF) über Molsieb getrocknet bezogen. Die übrigen Lösemittel wurden aus dem Bestand des Zentralen Chemikalienlagers der Universität des Saarlandes (ZChL) bezogen.

Pyridin-2-carbaldehyd (Sigma Aldrich) wurde vor Gebrauch frisch destilliert.

Deuterierte Lösemittel und NMR-Referenzsubstanzen wurden von den Firmen Euriso-Top ( $D_2O$ ), Sigma Aldrich ( $CDCl_3$ , Aceton- $d_6$ ), Alfa Aesar (DCI), Fluka AG (TMS, TMSP) und Cambridge Isotope Laboratories (NaOD, KOD) bezogen.

Als Ionentauscherharze wurden DOWEX<sup>®</sup> 50 WX-2 (Kationenaustauscher, 100 – 200 mesh,  $H^+$  - Form) und DOWEX<sup>®</sup> 1X2 (Anionentauscher, 50 – 100 mesh,  $Cl^-$  - Form) von der Firma Sigma Aldrich verwendet. Zur Säulenchromatographie wurde SP-Sephadex C25 der Firma Sigma Aldrich verwendet. Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel 60 (40-63  $\mu m$ ) der Firma Sigma-Aldrich eingesetzt.

Für Synthesen wurde entionisiertes Wasser verwendet. Für potentiometrische Titrationsen wurde entionisiertes Wasser verwendet, welches zusätzlich durch eine Millipore Synergie<sup>®</sup> Wasseraufbereitungssystem der Firma *Millipore GmbH* weiter entionisiert wurde.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.2. Analytik

NMR-Spektren wurden an einem Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker (Resonanzfrequenz 400.20 MHz für  $^1\text{H}$ - bzw. 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Kern) aufgenommen. Alle Messungen soweit nicht anders beschrieben wurden bei 294 K durchgeführt. Als Lösemittel wurden  $\text{CDCl}_3$ , Aceton- $\text{d}_6$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind bezüglich Natrium(trimethylsilyl)-propionat- $\text{d}_4$  (TMSP) für  $\text{D}_2\text{O}$  und bezüglich Tetramethylsilan (TMS) für nichtwässrige Lösungsmittel in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = dublettiertes Dublett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Bei Messungen in Abhängigkeit von  $\text{pH}^*$  wurde dieser durch Zugabe von DCl und KOD bzw. NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  eingestellt. Die Messung des  $\text{pH}^*$  erfolgte mit einer kalibrierten Glaselektrode im wässrigen Medium (Dreipunktkalibrierung mit Standardpuffern der Firma *Fluka AG* von pH 4.0, pH 7.0 und pH 10). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen wurden mit einer Spinprobe vermessen und mit dem Programm NMR-Titration<sup>[34]</sup> ausgewertet.

Elementaranalysen (C, H, N) wurden von Frau Susanne Harling mit dem Analysegerät CHN-900 der Firma Leco im Arbeitskreis für Anorganische Festkörperchemie von Prof. Dr. Guido Kickelbick durchgeführt. Ebenso wurden Analysen von Herrn Anton Zschka an einem Vario EL Elementar-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik von Prof. Dr. Christian Huber durchgeführt.

IR-Spektren wurden an einem Vector 22 MIR Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Bruker gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS NT 3.0. Die Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. Volker Huch auf einem Stoe IPDS oder einem Bruker X8 Apex durchgeführt. Die Strukturaufklärung erfolgte von Dr. Christian Neis und Dr. Bernd Morgenstern mit dem Programm SHELXLE. Zur Verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97<sup>[79]</sup> und SHELXL-9<sup>[80]</sup> verwendet. Zur Darstellung der Strukturen wurde das Programm *Diamond 3.2*<sup>[81]</sup> verwendet.

## 5. Experimenteller Teil

Potentiometrische Titrationen wurden unter Verwendung einer IoLine – Elektrode mit Einstabmesskette mit interner  $I_2/I^-$  Referenzelektrode der Firma *Schott Instruments* gemessen. Es wurde ein pH/mV-Meter 713 oder 780, sowie eine vollautomatische Kolbenburette 665 oder 765 der Firma *Metrohm AG* verwendet. Alle Messungen erfolgten in einem doppelwandigen, thermostatisierten Glasgefäß bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre (alternativ Argonatmosphäre bei Co(II) und Fe(II)). Das Inertgas wurde sofern nicht anders vermerkt durch eine 0,1 M KCl-Lösung geleitet. Die Steuerung der Titrationsanlage und die automatisierte Datenaufnahme erfolgten mit dem Programm *MESSLABOR*<sup>[82]</sup>. Die Ionenstärke der Lösungen wurde durch Zugabe eines Inertelektrolyten (KCl) auf 0,1 M eingestellt. Vor und nach jeder Messung wurde eine Kalibrierung der Elektrode durchgeführt. Dies geschah mit einer 2 mM (20 mM) HCl-Lösung mit einer 0,1 M (1 M) Ionenstärke. Die Bestimmung des Standardpotentials der Elektrode ( $E^0$ ), sowie des  $pK_W$  Wertes erfolgte mit den Programmen *TITKURVE*<sup>[83]</sup> und *Elektroden Kalibrierung*<sup>[84]</sup>. Titriert wurden jeweils 50 ml der Titrationslösung mit 0,1 M KOH und 0,1 M HCl TitriPUR®- Lösungen der Firma *Merck AG*. Zur Überprüfung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der gewählten Mischzeit wurde eine alkalimetrische Titration mit Hilfe einer acidimetrischen Rücktitration durchgeführt. Für die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte sowie der Komplexstabilitätskonstanten wurden mindestens vier Einzelmessungen durchgeführt. Da die verwendeten Liganden eine Hygroskopie aufwiesen, wurden die Titrationen aus konzentrierten Stammlösungen angesetzt und der Gehalt der Lösungen durch Säure-Base Titration ermittelt. Zum Ansetzen der Titrationslösungen wurden ferner Metallsalzstammlösungen (Titrisol®, *Merck AG*) bzw. für Fe(II) FIXANAL (Sigma Aldrich) verwendet.

Gleichgewichtskonstanten (Konzentrationskonstanten) wurden mit dem Programm *HYPERQUAD 2008*<sup>[33,85]</sup> berechnet. Der pH Wert wurde als  $-\log [H^+]$  und das Ionenprodukt des Wasser  $pK_W = 13.78$  ( $I = 0.1$  M und 25 °C) definiert. Das zur Auswertung benötigte Standardpotential  $E^0$  wurde aus den Kalibriertitrationsen erhalten. Die Metall – und Ligand-konzentrationen wurden konstant gehalten. Mit dem Programm *HYSS*<sup>[42]</sup> wurde aus den erhaltenen Gleichgewichtskonstanten eine Teilchenverteilung berechnet.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.3. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

#### **AAV 1 : Konditionierung des Kationenaustauscherharzes**

250 g Kationenaustauscherharz DOWEX 50 W-X2 wurde, nach Quellen in 1l Wasser über Nacht, in eine Chromatographiesäule überführt. Anschließend wurde mit 1l 6 M HCl gespült und anschließend mit entionisiertem Wasser solange gewaschen bis das Eluat neutral ablief. Nach jeder Verwendung des Kationenaustauschers wurde die Säule mit 1 – 2 l 6 M HCl regeneriert und anschließend solange mit entionisiertem Wasser gespült bis das Eluat neutral ablief.

#### **AAV 2 : Konditionierung des Anionenaustauscherharzes**

250 g Anionenaustauscherharz DOWEX 1X2 wurde, nach Quellen in 1l Wasser über Nacht, in eine Chromatographiesäule überführt. Anschließend wurde mit 0.5 l 3 M HCl gespült und mit entionisiertem Wasser solange gewaschen bis das Eluat neutral ablief. Anschließend wurde das Anionenaustauscherharz mit 2l 1M NaOH Lösung konditioniert ( $\text{OH}^-$  - Form). Nach Spülen mit entionisiertem Wasser bis zur Neutralität war das Harz einsatzbereit. Nach jeder Verwendung wurde das Harz mit 1l 1M HCl gespült ( $\text{Cl}^-$  - Form) und mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen.

#### **AAV 3 : Konditionierung des SP-Sephadex C25**

100 g SP-Sephadex C25 wurden, nach Quellen in 1l Wasser über Nacht, in eine Chromatographiesäule überführt und mit 1l entionisiertem Wasser gespült. Nach jeder Verwendung wurde die Säule mit 0.1M Lösung des Elutionsmittels gespült und mit Wasser neutral gewaschen.

#### **AAV 4 : Präparieren einer Kieselgelsäule**

Eine Chromatographiesäule ohne Fritte wurde mit Glaswolle und einer dünnen Schicht Siliciumdioxid präpariert. Ausreichende Menge Kieselgel wurde im Laufmittel aufgeschlämmt und in die Trennsäule überführt. Anschließend wurde die Probe aufgebracht.

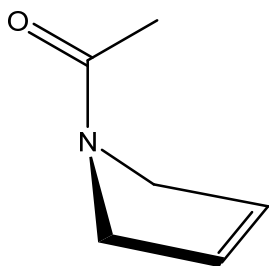
## 5. Experimenteller Teil

### 5.4. Ligandsynthesen

#### 5.4.1. Synthese von *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin

Die sechsstufige Synthese wurde in abgewandelter Form von Dirk Kuppert <sup>[17]</sup> übernommen.

#### Synthese von 1-Acetyl-3-Pyrrolin



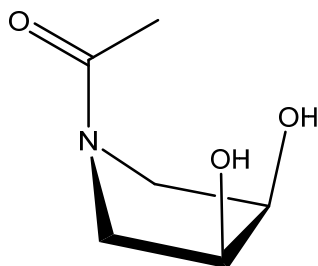
10 ml (9,10 g, 0,11 mol) 3-Pyrrolin wurden in 100 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Anschließend wurde portionsweise, unter Eiskühlung, 50 ml (0,53 mol) Acetanhydrid hinzugegeben. Die gelbliche Lösung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend mittels 2M NaOH unter Eiskühlung bis zur basischen Reaktion versetzt. Dadurch wird überschüssiges Acetanhydrid zersetzt. Nun wurde 7-mal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene hellgelbe Öl wurde über Nacht bei 4°C aufbewahrt. Man erhält einen wachsartigen Feststoff. Ausbeute: 12,61g (0,10 mol), 91%

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**            δ [ppm] = 2,09 (s, 3H); 4,25 (m, 4H); 5,83 (m, 1H); 5,89 (m, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**            δ [ppm] = 22,08; 52,76; 54,17; 125,15; 126,31; 169,02

## 5. Experimenteller Teil

### Synthese von 1-Acetyl-*cis*-3,4-Pyrrolidindiol



23,39 g (0,21 mol) 1-Acetyl-3-pyrrolin wurden in einem Gemisch aus jeweils 80 ml Aceton und Wasser gelöst. Anschließend wurden 29,61 g (0,25 mol) 4-Methylmorpholin-4-oxid monohydrat hinzugefügt. Zur klaren Lösung wurden 2,62 ml 2,5%ige  $\text{OsO}_4$ -Lösung in *tert*-Butanol hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich bräunlich und wurde bei RT 24 h gerührt. Nach Zugabe von 1.5 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird nochmals 1 Stunde bei RT gerührt. Die Lösung wurde mittels 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und sieben Mal mit je 100ml Dichlormethan extrahiert. Dabei verfärbte sich die wässrige Phase dunkel braun. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden auf 1 l aufgefüllt und an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 W-X2 adsorbiert. Der Austauscher wurde solange mit Wasser gewaschen bis das Eluat neutral reagierte. Anschließend wurde das Eluat an einem Anionenaustauscher DOWEX 1X2 adsorbiert und solange mit Wasser eluiert bis das Eluat neutral reagierte. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Öl im Hochvakuum über Nacht getrocknet. Man erhält einen harzartigen Feststoff. Ausbeute: 15,59 g (0.11 mmol) 52%

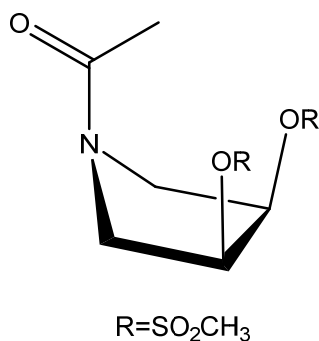
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 2,10 s (3H); 3,41 dd (1H,  $J$ = 4,8 Hz, 12,8 Hz); 3,51 dd (1H,  $J$ = 5,6 Hz, 11,20 Hz); 3,65 dd (1H,  $J$ = 6,0 Hz, 12,80 Hz); 4,43 m (2H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 23,9; 53,1; 54,9; 72,9; 73,9; 176,9



## 5. Experimenteller Teil

### Synthese von 1-Acetylpyrrolidin-*cis*-3,4-Dimethansulfonsäureester



15,59 g 1-Acetyl-*cis*-3,4-pyrrolidindiol (0,11 mmol) wurden in 200 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und auf -10 °C (Eis/Kochsalz) gekühlt. Anschließend wurden 18,10 ml Methansulfonsäurechlorid langsam portionsweise hinzu getropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde 1h bei RT nachgerührt und die Mischung in 700ml Diethylether gegossen. Die entstandene Emulsion wurde 2 Tage bei 4 °C aufbewahrt. Der Diethylether wurde vom abgesetzten Feststoff abdekantiert. Der zurück gebliebene gelbe Feststoff wurde mit 200ml heißem Aceton gelöst und an Kieselgel mit Aceton als Elutionsmittel chromatographisch aufgereinigt. Durch Entfernen des Lösemittels erhält man einen gelben Feststoff. Ausbeute: 28,09 g (0,093 mol), 87%

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-Aceton):**     δ [ppm] = 2,01 s (3H); 3,27 s (3H); 3,28 s (3H); 3,62 dd (1H, J= 4,4 Hz, 12,80 Hz); 3,74 dd (1H, J= 6,0 Hz, 11,2 Hz); 3,83 dd (1H, J= 5,2 Hz, 12,8 Hz); 4,07 dd (1H, J= 6,0 Hz, 10,8 Hz); 5,42 m (2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>6</sub>-Aceton):**     δ [ppm] = 21,8; 38,4; 38,5; 48,8; 49,8; 77,1; 77,3; 169,4

#### Elementaranalyse

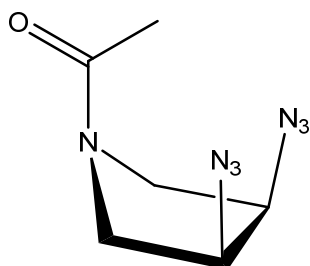
C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub>S<sub>2</sub> : M = 301,34 g/mol

berechnet:                    C: 31,89            N: 4,65            H: 5,01

gefunden:                    C: 31,60            N: 4,67            H: 4,90

## 5. Experimenteller Teil

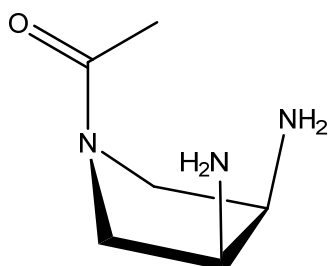
### Synthese von 1-Acetyl-*cis*-3,4-Diazopyrrolidin



28,09 g 1-Acetylpyrrolidin-*cis*-3,4-dimethansulfonsäureester (0,93 mol) werden in 250 ml wasserfreiem DMF gelöst und mit 30,44g Natriumazid (0,47 mol) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde 4h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Dabei verfärbte sich die Suspension rot. Sobald sie auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der weiße Niederschlag abfiltriert. Er wurde 2 mal mit je 50 ml DMF gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden dann ohne weitere Aufarbeitung direkt der Hydrierung zugeführt.

Achtung: Organische Azide sind potentielle Sprengstoffe und sollten daher nie isoliert werden.

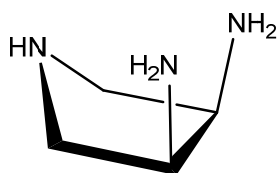
### Synthese von 1-Acetyl-*cis*-3,4-Diaminopyrrolidin



Zur roten Lösung des 1-Acetyl-*cis*-3,4-diazopyrrolidin in DMF werden 500 mg Katalysator (10% Pd/C). Anschließend wurden in einem Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar hydriert. Der Wasserstoff wurde nach 2 h und 4 h erneuert und dann über Nacht hydriert. Der Katalysator wurde über 2 Lagen Filterpapier abfiltriert und zweimal mit je 50ml DMF gewaschen. Das vereinte Filtrat wurde mit 3M HCl auf eine pH von ca. 2 eingestellt und mit Wasser auf 1 l verdünnt. Anschließend wurde die Lösung über einen Kationenaustauscher DOWEX 50 W-X2 gereinigt und dieser mit Wasser neutral gewaschen. Dann wurde je 1 l 0,5 M HCl und 3 M HCl eluiert. Die 3 M Fraktion enthielt das gewünschte Produkt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und es blieb ein brauner Feststoff zurück.

## 5. Experimenteller Teil

### Synthese von *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin



Der erhaltene Feststoff aus 1-Acetyl-*cis*-3,4-Diaminopyrrolidin wurde in 200ml 3 M HCl gelöst und 1 h bei 100 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die dunkelbraune Lösung auf 2 l verdünnt und an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 W-X2 adsorbiert. Dieser wurde mit 1l Wasser, 500ml 0,5 M HCl, 1 l 3 M HCl sowie 6 M HCl fraktioniert eluiert. Das gewünschte Produkt war in der gelblichen 3 M Fraktion enthalten. Das Lösemittel wurde entfernt und der erhaltene Feststoff in 120ml Wasser wieder gelöst. Durch portionsweise Zugabe von 100 ml konzentrierter HCl wurde der Feststoff umkristallisiert. Die abgeschiedenen nadelförmigen Kristalle wurden abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Äquilibrieren an der Luft lieferte das gewünschte Produkt. Ausbeute: 7,95 g (0,35 mol)

Gesamtausbeute der Reaktionssequenz: 27 % (6 Synthesestufen)

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 3,74 m (2H); 4,01 m (2H); 4,45 m (2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 49,09; 52,09

**Elementaranalyse** C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> · 3 HCl · H<sub>2</sub>O : M = 228,55 g/mol

berechnet:	C: 21,02	H: 7,05	N: 18,39
------------	----------	---------	----------

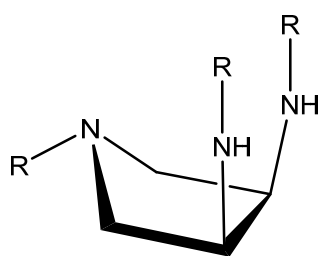
gefunden:	C: 20,98	H: 7,06	N: 18,12
-----------	----------	---------	----------

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.2. Synthese von *cis*-daptp

Die Synthese von *cis*-daptp erfolgte über die Zwischenstufe *cis*-daptpn.

#### Synthese von *cis*-daptpn



R: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN

0,69 g deprotoniertes *cis*-dap (7 mmol) wurden in 30 ml Methanol gelöst und mit 4,52 ml (68,2 mmol) Acrylnitril versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt mit Diethylether und Hexan gewaschen und 24 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,81 g (6,9 mmol) 98 %

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):

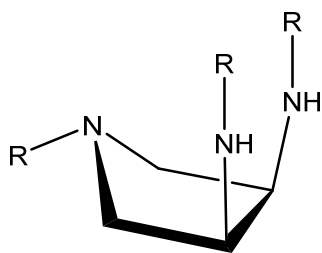
δ [ppm] = 2,45 m (2H); 2,70 m (6H); 2,94 m (6H); 3,19 m (2H); 3,33 m (2H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):

δ [ppm] = 18,84; 20,60; 45,66; 53,64; 59,84; 60,14; 123,10; 123,33

## 5. Experimenteller Teil

### Synthese von *cis*-daptp



R: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH

1,81 g (6,9 mmol) *cis*-daptpn wurden mit 4,96 ml (30,2 mmol) 25%iger NaOH-Lösung versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 24 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand mit ca. 15 ml 1 M HCl gelöst und protoniert und auf einen Kationenaustauscher DOWEX W-X2 aufgetragen. Es wurde mit je 1 l Wasser, 0,25 M HCl, 1 M HCl und 3 M HCl fraktioniert eluiert. Die 3 M HCl Fraktion, die das gewünschte Produkt enthielt, wurde im Rotationsverdampfer eingengt und 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,74 g (5,92 mmol) 86 %

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 2,83 tr (4H, J=6,4 Hz); 2,96 tr (2H, J=6,8 Hz); 3,28 m (2H); 3,36 m (2H); 3,72 tr (2H, J= 6,8 Hz); 3,86 dd (2H, J= 5,6 Hz, 12,81 Hz); 4,09 dd (2H, J= 6,8 Hz, 12,81 Hz); 4,24 m (2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 32,63; 34,57; 46,29; 55,05; 57,59; 58,84; 176,26; 177,92

**IR [cm<sup>-1</sup>]:** 1714,92; 1557,69; 1398,66; 1177,10; 994,33; 925,10; 899,16; 863,06; 774,23; 637,57

**Elementaranalyse** C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · 3 HCl · 2 H<sub>2</sub>O : M = 462,75 g/mol

berechnet: C: 33,74 H: 6,53 N: 9,08

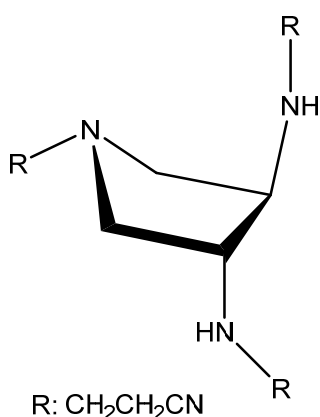
gefunden: C: 34,04 H: 6,20 N: 8,81

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.3. Synthese von *trans*-daptp

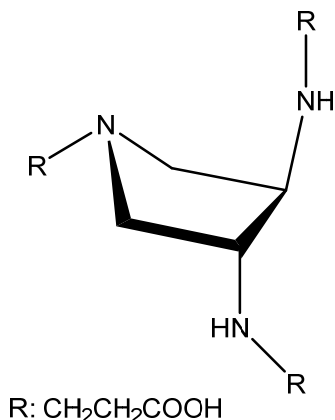
Die Synthese von *trans*-daptp erfolgte über die Zwischenstufe *trans*-daptpn.

#### Synthese von *trans*-daptpn



0,55 g deprotoniertes *trans*-dap (5,4 mmol) wurden in 30 ml Methanol gelöst und mit 3,56 ml (53,71 mmol) Acrylnitril versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt mit Diethylether und Hexan gewaschen und 24 h im Hochvakuum getrocknet und direkt zur nächsten Stufe überführt. Ausbeute: 1,32 g (5,03 mmol) 93 %

#### Synthese von *trans*-daptp



1,32 g (5,03 mmol) *trans*-daptpn wurden mit 3,98 ml (24,2 mmol) 25%iger NaOH-Lösung versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 24 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand mit ca. 15 ml 1 M HCl versetzt und auf einen Kationenaustauscher DOWEX 50 WX-2 aufgetragen. Es wurde mit je 1 l Wasser, 0,25 M HCl, 1 M HCl und 3 M HCl eluiert. Die 3 M HCl Fraktion wurde am Rotationsverdampfer eingengt und 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,78 g (3,85 mmol) 77 %

## 5. Experimenteller Teil

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 2,97 m (6H); 3,53 tr (4H,  $J=4,0$  Hz); 3,73 tr (2H,  $J=8,0$  Hz); 4,05 dd (2H,  $J=8,0$  Hz,  $16,0$  Hz); 4,34 dd (2H,  $J=8,0$  Hz,  $12,0$  Hz); 4,65 m (2H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 32,66; 32,24; 46,30; 54,76; 57,34 ; 61,08; 176,70

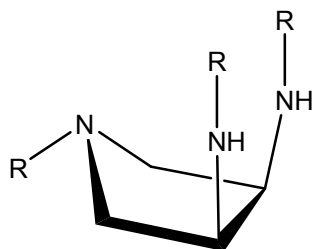
### Elementaranalyse

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} : M = 453,74 \text{ g/mol}$

berechnet: C: 34,41 H: 6,44 N: 9,26

gefunden: C: 33,96 H: 6,44 N: 8,96

### 5.4.4. Synthese von *cis*-dapte



R:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

0,71 g (7,02 mmol) deprotoniertes *cis*-dap wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit 1,26 g (10,53 mmol) Glykonaldehyd-Dimer sowie 4,19 ml (28,08 mmol) 5-Ethyl-2Methyl-Pyridinboran (PEMB) versetzt. Anschließend wurden 1,5 ml (24,57 mmol) Eisessig langsam zu getropft. Die erhaltene klare Lösung wurde 5 Tage bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das hellgelbe Öl mit 20 ml 3 M HCl angesäuert und an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 WX-2 adsorbiert. Es wurde mit 1,5 l Wasser, 1 l 0,5 M HCl, 4,5 l 1 M HCl, 1 l 3 M HCl fraktioniert eluiert sowie 1 l 6 M HCl gereinigt. Die 3 M HCl Fraktion wurde am Rotationsverdampfer eingengt und 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,05 g (2,91 mmol) 41,45 %

## 5. Experimenteller Teil

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 3,22 m (2H); 3,34 m (2H); 3,59 m (2H); 3,87 m (2H); 3,92 m (2H); 4,16 m (2H); 4,33 m (2H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 45,02; 49,22; 50,90; 51,24; 52,92; 53,16

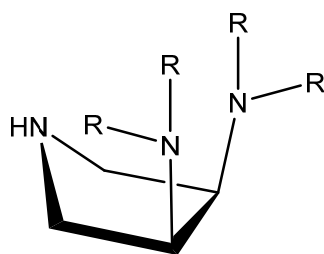
**Elementaranalyse**  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 3 \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  :  $M = 360,71 \text{ g/mol}$

berechnet: C: 33,30 H: 7,82 N: 11,65

gefunden: C: 33,25 H: 7,82 N: 11,48

### 5.4.5. Synthese von *cis*-dapta

Die Synthese von *cis*-dapta erfolgte über die Zwischenstufe des Esters.



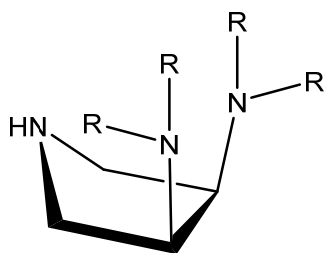
R:  $\text{CH}_2\text{COOEt}$

2,73 g (0,12 mol) *cis*-dap wurden in 120 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Es wurden 50,77 g (0,29 mol)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  und 39,69 ml (0,24 mol) Bromessigsäureethylester hinzugefügt. Die Suspension wurde bei 70 °C Ölbadtemperatur 24 h gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC kontrolliert (DCM:EE 9:1 + 1% TEA). Am Ende der Reaktion wurde der Feststoff ab filtriert und 2 Mal mit je

50 ml Acetonitril gewaschen. Das Lösemittel der vereinigten Filtrate wurde am Rotationsverdampfer eingengt und 24 h am Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Öl wurde mit 200 ml 3 M HCl versetzt und die erhaltene Lösung 2-mal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten HCl Phasen wurden unter Kühlung im Eisbad tropfenweise mit NaOH versetzt bis ein pH-Wert von 12 erreicht wurde. Anschließend wurde wieder zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer zum Trocknen eingengt. Das erhaltene Öl wurde direkt für die nächste Stufe eingesetzt.



## 5. Experimenteller Teil



R: CH<sub>2</sub>COOH

Das erhaltene Öl wurde mit 200 ml 3 M HCl versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 WX-2 adsorbiert und mit 1l Wasser, 1l 0,5 M HCl, 1l 1M HCl und 1l 3 M HCl gespült. Das gewünschte Produkt befand sich in der 1M Phase. Diese wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,79 g (4,22 mmol) 35 %

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 3,71 dd (2H, J= 4,0 Hz, 12,0 Hz); 3,86 dd (2H, J= 4,0 Hz, 12,0 Hz); 4,05 m (8H); 4,45 m (2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):** δ [ppm] = 47,98; 57,56; 64,94; 175,32

**IR [cm<sup>-1</sup>]:** 1329,19; 1159,56; 1114,89; 1054,25; 1009,98; 952,71; 916,37; 893,70; 858,70; 826,76; 792,28; 766,24; 734,92; 698,32; 668,40

**Elementaranalyse** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · 2,5 HCl · H<sub>2</sub>O : M = 442,46 g/mol

berechnet: C: 32,57 H: 5,35 N: 9,49

gefunden: C: 32,45 H: 5,14 N: 9,25

## 5. Experimenteller Teil

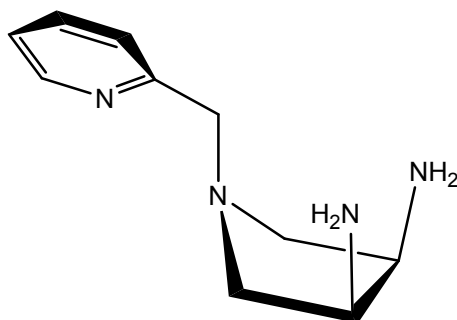
### 5.4.6. Synthese von Pyridylmethylderivaten des *cis*-dap

2 g *cis*-dap (8,62 mmol) wurden in 80 ml wasserfreiem Methanol suspendiert und mit 4,78 ml (34,48 mmol) Triethylamin versetzt. Zur klaren Lösung wurden 9 ml (94 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd langsam hinzu getropft. Die gelbe Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe von 2,5 g NaBH<sub>4</sub> über einen Zeitraum von 2 h. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Hydrolyse mittels 50 ml 3 M HCl wurde das Produktgemisch auf einen Kationenaustauscher DOWEX 50WX-2 adsorbiert. Zunächst wurde mit 1 l Wasser und 0,5 M HCl gespült. Das gewünschte Produkt war in der 6 M HCl Fraktion enthalten. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und über Nacht am Hochvakuum getrocknet. Der braune Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mittels 2 M NaOH auf einen pH-Wert von ca. 9 eingestellt. Anschließend wurden 2,15 g (8,62 mmol) CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O hinzugefügt. Die dunkelblaue Lösung wurde auf eine SP-Sephadex C25-Säule aufgegeben. Die Elution erfolgte mit einer 0,05 M Trinatriumcitrat Lösung. Drei Fraktionen konnten getrennt werden, die erste Fraktion bestand aus einem Gemisch aus [Cupydap]<sup>2+</sup> und [Cupy<sub>2</sub>dap]<sup>2+</sup>, die zweite Fraktion aus einem Gemisch aus [Cupy<sub>2</sub>dap]<sup>2+</sup> und [Cupy<sub>3</sub>dap]<sup>2+</sup> und die dritte Fraktion aus [Cudap]<sup>2+</sup>. Die einzelnen Fraktionen wurden jeweils an einen Kationenaustauscher DOWEX 50WX-2 adsorbiert. In jedem Fall wurde der Kationentauscher zunächst mit 1 l Wasser, 1 l 0,5 M HCl, 1 l 1 M HCl und 2 l 3 M HCl und 1 l 6 M HCl gespült. Bei Fraktion eins wurde der erste Liter der 3 M HCl separat aufgefangen, da diese das reine pydap enthielt. Fraktion zwei enthielt das reine py<sub>2</sub>dap.

## 5. Experimenteller Teil

pydap · 5HCl · 2 H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 1,04g (2,92 mmol) 34 %



<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):

δ [ppm] = 3,28 m (4H); 4,39 m (4H); 8,03 dt (1H, J=8,0 Hz, 1,5 Hz); 8,07 d (1H, J=8,0 Hz); 8,60 dt (1H, J=8,0 Hz, 1,5 Hz); 8,78 d (1H, J=8,0 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):

δ [ppm] = 53,6; 56,9; 57,1; 129,1; 129,4; 143,9; 150,1; 155,0

Elementaranalyse

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> · 4 HCl · H<sub>2</sub>O : M = 356,12 g/mol

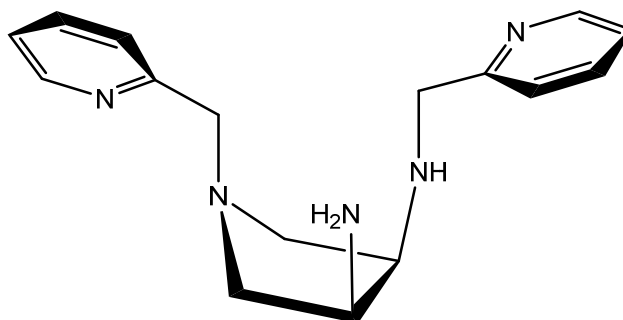
berechnet: C: 33,30 H: 7,82 N: 11,65

gefunden: C: 33,25 H: 7,82 N: 11,48

## 5. Experimenteller Teil

**py<sub>2</sub>dap**

Ausbeute: 500 mg (0,88 mmol) 10%



**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):**

δ [ppm] = 3,63 dd (1H, J=8,0 Hz, 12,0 Hz); 3,70 dd (1H, J=4,0 Hz, 12,0 Hz); 3,77 dd (1H, J=4,0 Hz, 12,0 Hz); 3,89 dd (1H, J=8,0 Hz, 12,0 Hz); 3,99 q (1H, J=4,0 Hz, 12,0 Hz); 4,41 m (3H); 4,82 s (2H); 7,99 tr (1H, J=8,0 Hz); 8,07 m (2H); 8,20 d (1H, J= 8,0 Hz); 8,60 m (2H); 8,75 d (1H, J= 8,0 Hz); 8,88 d (1H, J= 8,0 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):**

δ [ppm] = 51,2; 52,8; 57,9; 58,1; 59,5; 59,8; 128,9; 129,4; 129,2; 130,6; 131,2; 143,7; 146,4; 148,9; 149,9; 150,0; 156,3

**Elementaranalyse**

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> · 7 HCl · 2 H<sub>2</sub>O : M = 574,63 g/mol

berechnet: C: 33,44 H: 5,61 N: 12,18

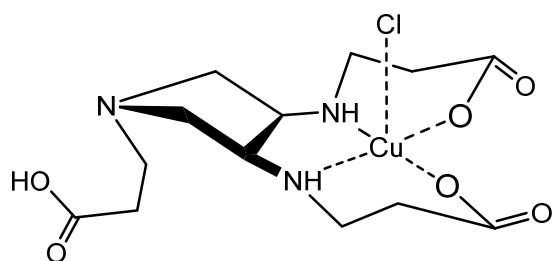
gefunden: C: 33,10 H: 5,63 N: 11,81

### 3. Kristallstrukturen

## 5.5. Kristallstrukturen

Während die meisten der hergestellten Ligandenkomplexe unter den gegebenen Bedingungen nicht kristallin gewonnen werden konnten, wurden die Verbindungen Cu(Hdapt), 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidine-3,4-diylidimethan-sulfonate und Pd-(Bn*trans*-3,4-diaminopyrrolidin)<sub>2</sub> kristallin erhalten und hinsichtlich der Zusammensetzung röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

### 5.5.1. Kristallstruktur von [Cu(H<sub>1</sub>-dapt)Cl] · 1,5 H<sub>2</sub>O



50 mg (0,11 mmol) protoniertes *cis*-dapt wurden mit 27,47 mg (0,11 mmol) CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O in 20 ml Wasser gelöst. Es bildete sich ein blauer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Dieser wurde wieder in

Wasser suspendiert und die Suspension mit 1 M KOH solange versetzt bis sich der Niederschlag wieder auflöst. Anschließend wurde die Lösung in eine 3 M HCl Atmosphäre in einem Exsikkator platziert. Nach einem Tag bildeten sich Kristalle aus die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

#### Elementaranalyse

CuC<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Cl · 1,5 H<sub>2</sub>O : M = 442,35 g/mol

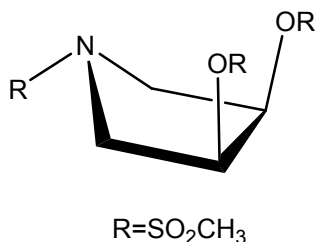
berechnet: C: 35,30 H: 5,70 N: 9,50

gefunden: C: 35,29 H: 5,52 N: 9,44

Die kristallographischen Ergebnisse befinden sich in Kapitel 6.

### 3. Kristallstrukturen

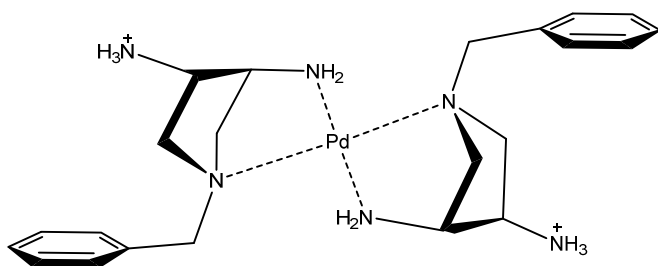
#### 5.5.2. Kristallstruktur von 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidine-3,4diyldimethansulfonat



50mg des erhaltenen Feststoffes aus der 3. Stufe des *cis*-dap wurde in Aceton gelöst und mit wenig 1 M HCl versetzt. Nach langsamen eindampfen des Lösemittels konnten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die kristallographischen Ergebnisse befinden sich in Kapitel 6.

#### 5.5.3. Kristallstruktur von Pd(Bn*trans*-3,4-diaminopyrrolidin)<sub>2</sub>



557.69 mg (1,75 mmol) 1-Benzyl-*trans*-3,4-diaminopyrrolidin wurden mit 155 mg (0,87 mmol) PdCl<sub>2</sub> in 50 ml Wasser suspendiert. Die rotbraune Suspension wurde 3h

unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die hellgelbe Lösung an einen Anionenaustauscher DOWEX 1-X2 (OH<sup>-</sup> - Form) adsorbiert und mit Wasser gewaschen bis das Eluat neutral war. Die vereinigten Eluate wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit 70%iger HClO<sub>4</sub> angesäuert. Ein Teil der Lösung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur stehen lassen und es bildeten sich hellgelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

Die kristallographischen Ergebnisse befinden sich in Kapitel 6.

## 6. Kristallographischer Anhang

[Cu(HdaptCl)] · 1,5 H <sub>2</sub> O		
Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Bruker X8 Apex , Nonius Kappa CCD	
Identifikationscode	sh3134	
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> ClCuN <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	
Formelmasse	469.37 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 20.498(3) Å	α = 90°.
	b = 9.3623(14) Å	β = 110.992(4)°.
	c = 20.516(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3676.0(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.696 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.388 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1960	
Kristallgröße	0.53 x 0.14 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta - Bereich	2.41 to 27.00°.	
hkl Bereich	-26 ≤ h ≤ 26, -11 ≤ k ≤ 11, -26 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	38823	
Unabhängige Reflexe	8006 [R(int) = 0.0319]	
Vollständigkeit bis theta = 27.00°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max. und min. Transmission	0.9091 and 0.5267	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	8006 / 20 / 547	
Goodness-of-fit	1.013	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0601	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0654	
Restelektronenlücke	0.434 und -0.276 e.Å <sup>-3</sup>	

## 6. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

$U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7403(1)	1117(1)	2541(1)	10(1)
Cl(1)	6967(1)	3533(1)	2897(1)	15(1)
N(11)	6379(1)	-2150(1)	3429(1)	10(1)
C(111)	6092(1)	-3440(2)	3669(1)	13(1)
C(112)	6688(1)	-4332(2)	4152(1)	13(1)
C(113)	6463(1)	-5722(2)	4372(1)	14(1)
O(114)	6871(1)	-6508(1)	4797(1)	22(1)
O(115)	5803(1)	-6010(1)	4065(1)	22(1)
C(12)	6795(1)	-1143(2)	3993(1)	12(1)
C(13)	6889(1)	162(2)	3585(1)	11(1)
N(131)	7547(1)	119(2)	3443(1)	10(1)
C(132)	8151(1)	652(2)	4035(1)	15(1)
C(133)	8814(1)	501(2)	3869(1)	17(1)
C(134)	8888(1)	1610(2)	3364(1)	12(1)
O(135)	9458(1)	2208(1)	3492(1)	22(1)
O(136)	8355(1)	1909(1)	2815(1)	12(1)
C(14)	6249(1)	131(2)	2888(1)	10(1)
N(141)	6486(1)	102(1)	2285(1)	10(1)
C(142)	5940(1)	612(2)	1637(1)	13(1)
C(143)	6194(1)	515(2)	1027(1)	16(1)
C(144)	6733(1)	1627(2)	1031(1)	11(1)
O(145)	6683(1)	2235(1)	479(1)	17(1)
O(146)	7236(1)	1907(1)	1608(1)	12(1)
C(15)	5833(1)	-1194(2)	2941(1)	12(1)
Cu(2)	7578(1)	850(1)	7459(1)	10(1)
Cl(2)	8022(1)	3289(1)	7116(1)	15(1)
N(21)	8629(1)	-2394(1)	6580(1)	10(1)
C(211)	8933(1)	-3658(2)	6344(1)	13(1)
C(212)	8363(1)	-4591(2)	5854(1)	13(1)
C(213)	8671(1)	-5847(2)	5614(1)	18(1)
O(214)	8227(1)	-6764(2)	5192(1)	27(1)
O(215)	9292(1)	-6043(1)	5781(1)	28(1)
C(22)	8208(1)	-1391(2)	6017(1)	12(1)
C(23)	8115(1)	-75(2)	6421(1)	10(1)
N(231)	7448(1)	-96(1)	6548(1)	9(1)



## 6. Kristallographischer Anhang

C(232)	6858(1)	470(2)	5953(1)	13(1)
C(233)	6185(1)	291(2)	6098(1)	14(1)
C(234)	6094(1)	1352(2)	6616(1)	11(1)
O(235)	5515(1)	1921(1)	6489(1)	17(1)
O(236)	6621(1)	1636(1)	7172(1)	12(1)
C(24)	8747(1)	-114(2)	7126(1)	10(1)
N(241)	8499(1)	-163(1)	7720(1)	9(1)
C(242)	9041(1)	309(2)	8379(1)	13(1)
C(243)	8760(1)	221(2)	8973(1)	14(1)
C(244)	8259(1)	1420(2)	8960(1)	11(1)
O(245)	8359(1)	2151(1)	9491(1)	15(1)
O(246)	7739(1)	1653(1)	8390(1)	12(1)
C(25)	9168(1)	-1432(2)	7073(1)	11(1)
O(1W)	5432(1)	1435(2)	4176(1)	23(1)
O(2W)	298(1)	1307(2)	7394(1)	25(1)
O(3W)	4666(1)	1324(2)	2771(1)	23(1)
O(4W)	423(1)	1421(2)	4766(1)	33(1)
O(5W)	4773(1)	2118(2)	5071(1)	32(1)
O(6W)	-467(1)	992(2)	6008(1)	33(1)

**Tabelle 2:** Bindungslängen [Å]

Cu(1)-O(146)	1.9641(11)	Cu(2)-Cl(2)	2.6454(5)
Cu(1)-O(136)	1.9713(11)	N(21)-C(211)	1.498(2)
Cu(1)-N(131)	1.9995(14)	N(21)-C(22)	1.499(2)
Cu(1)-N(141)	2.0017(13)	N(21)-C(25)	1.500(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.6303(5)	N(21)-H(21N)	0.873(14)
N(11)-C(12)	1.499(2)	C(211)-C(212)	1.516(2)
N(11)-C(111)	1.501(2)	C(211)-H(21A)	0.99
N(11)-C(15)	1.501(2)	C(211)-H(21B)	0.99
N(11)-H(11N)	0.868(14)	C(212)-C(213)	1.499(2)
C(111)-C(112)	1.517(2)	C(212)-H(21C)	0.99
C(111)-H(11A)	0.99	C(212)-H(21D)	0.99
C(111)-H(11B)	0.99	C(213)-O(215)	1.209(2)
C(112)-C(113)	1.504(2)	C(213)-O(214)	1.324(2)
C(112)-H(11C)	0.99	O(214)-H(214)	0.83(2)
C(112)-H(11D)	0.99	C(22)-C(23)	1.535(2)
C(113)-O(114)	1.217(2)	C(22)-H(22A)	0.99
C(113)-O(115)	1.300(2)	C(22)-H(22B)	0.99

## 6. Kristallographischer Anhang

O(115)-H(115)	0.83(2)	C(23)-N(231)	1.4808(19)
C(12)-C(13)	1.532(2)	C(23)-C(24)	1.559(2)
C(12)-H(12A)	0.99	C(23)-H(23)	1
C(12)-H(12B)	0.99	N(231)-C(232)	1.4744(19)
C(13)-N(131)	1.479(2)	N(231)-H(23N)	0.859(14)
C(13)-C(14)	1.558(2)	C(232)-C(233)	1.521(2)
C(13)-H(13)	1	C(232)-H(23A)	0.99
N(131)-C(132)	1.476(2)	C(232)-H(23B)	0.99
N(131)-H(13N)	0.882(14)	C(233)-C(234)	1.515(2)
C(132)-C(133)	1.521(2)	C(233)-H(23C)	0.99
C(132)-H(13A)	0.99	C(233)-H(23D)	0.99
C(132)-H(13B)	0.99	C(234)-O(235)	1.2408(19)
C(133)-C(134)	1.513(2)	C(234)-O(236)	1.2866(19)
C(133)-H(13C)	0.99	C(24)-N(241)	1.481(2)
C(133)-H(13D)	0.99	C(24)-C(25)	1.532(2)
C(134)-O(135)	1.2353(19)	C(24)-H(24)	1
C(134)-O(136)	1.2879(19)	N(241)-C(242)	1.4766(19)
C(14)-N(141)	1.483(2)	N(241)-H(24N)	0.857(14)
C(14)-C(15)	1.531(2)	C(242)-C(243)	1.525(2)
C(14)-H(14)	1	C(242)-H(24A)	0.99
N(141)-C(142)	1.4765(19)	C(242)-H(24B)	0.99
N(141)-H(14N)	0.882(14)	C(243)-C(244)	1.516(2)
C(142)-C(143)	1.521(2)	C(243)-H(24C)	0.99
C(142)-H(14A)	0.99	C(243)-H(24D)	0.99
C(142)-H(14B)	0.99	C(244)-O(245)	1.2392(19)
C(143)-C(144)	1.516(2)	C(244)-O(246)	1.2867(19)
C(143)-H(14C)	0.99	C(25)-H(25A)	0.99
C(143)-H(14D)	0.99	C(25)-H(25B)	0.99
C(144)-O(145)	1.2383(19)	O(1W)-H(1WA)	0.80(2)
C(144)-O(146)	1.2867(19)	O(1W)-H(1WB)	0.78(2)
C(15)-H(15A)	0.99	O(2W)-H(2WA)	0.78(2)
C(15)-H(15B)	0.99	O(2W)-H(2WB)	0.77(2)
Cu(2)-O(246)	1.9676(11)	O(3W)-H(3WA)	0.81(2)
Cu(2)-O(236)	1.9769(11)	O(3W)-H(3WB)	0.79(2)
Cu(2)-N(231)	1.9986(14)	O(4W)-H(4WA)	0.98(2)
Cu(2)-N(241)	2.0066(13)	O(4W)-H(4WB)	0.93(2)
		O(5W)-H(5WA)	0.90(2)
		O(5W)-H(5WB)	0.84(2)
		O(6W)-H(6WA)	0.82(2)
		O(6W)-H(6WB)	0.80(2)

## 6. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 3:** Bindungswinkel [°]

O(146)-Cu(1)-O(136)	86.93(5)	C(211)-N(21)-C(22)	115.90(12)
O(146)-Cu(1)-N(131)	174.18(5)	C(211)-N(21)-C(25)	113.65(12)
O(136)-Cu(1)-N(131)	96.21(5)	C(22)-N(21)-C(25)	103.03(12)
O(146)-Cu(1)-N(141)	95.92(5)	C(211)-N(21)-H(21N)	107.4(13)
O(136)-Cu(1)-N(141)	173.73(5)	C(22)-N(21)-H(21N)	109.1(12)
N(131)-Cu(1)-N(141)	80.49(5)	C(25)-N(21)-H(21N)	107.5(12)
O(146)-Cu(1)-Cl(1)	89.38(4)	N(21)-C(211)-C(212)	110.98(13)
O(136)-Cu(1)-Cl(1)	89.83(4)	N(21)-C(211)-H(21A)	109.4
N(131)-Cu(1)-Cl(1)	95.52(4)	C(212)-C(211)-H(21A)	109.4
N(141)-Cu(1)-Cl(1)	95.77(4)	N(21)-C(211)-H(21B)	109.4
C(12)-N(11)-C(111)	115.76(12)	C(212)-C(211)-H(21B)	109.4
C(12)-N(11)-C(15)	102.86(12)	H(21A)-C(211)-H(21B)	108
C(111)-N(11)-C(15)	114.38(12)	C(213)-C(212)-C(211)	110.75(13)
C(12)-N(11)-H(11N)	106.8(12)	C(213)-C(212)-H(21C)	109.5
C(111)-N(11)-H(11N)	108.8(13)	C(211)-C(212)-H(21C)	109.5
C(15)-N(11)-H(11N)	107.6(12)	C(213)-C(212)-H(21D)	109.5
N(11)-C(111)-C(112)	109.82(13)	C(211)-C(212)-H(21D)	109.5
N(11)-C(111)-H(11A)	109.7	H(21C)-C(212)-H(21D)	108.1
C(112)-C(111)-H(11A)	109.7	O(215)-C(213)-O(214)	119.65(16)
N(11)-C(111)-H(11B)	109.7	O(215)-C(213)-C(212)	123.44(16)
C(112)-C(111)-H(11B)	109.7	O(214)-C(213)-C(212)	116.91(15)
H(11A)-C(111)-H(11B)	108.2	C(213)-O(214)-H(214)	112.7(17)
C(113)-C(112)-C(111)	114.23(13)	N(21)-C(22)-C(23)	103.59(12)
C(113)-C(112)-H(11C)	108.7	N(21)-C(22)-H(22A)	111
C(111)-C(112)-H(11C)	108.7	C(23)-C(22)-H(22A)	111
C(113)-C(112)-H(11D)	108.7	N(21)-C(22)-H(22B)	111
C(111)-C(112)-H(11D)	108.7	C(23)-C(22)-H(22B)	111
H(11C)-C(112)-H(11D)	107.6	H(22A)-C(22)-H(22B)	109
O(114)-C(113)-O(115)	123.44(16)	N(231)-C(23)-C(22)	112.68(13)
O(114)-C(113)-C(112)	122.17(15)	N(231)-C(23)-C(24)	110.40(12)
O(115)-C(113)-C(112)	114.38(14)	C(22)-C(23)-C(24)	105.04(12)
C(113)-O(115)-H(115)	109.6(16)	N(231)-C(23)-H(23)	109.5
N(11)-C(12)-C(13)	103.21(12)	C(22)-C(23)-H(23)	109.5
N(11)-C(12)-H(12A)	111.1	C(24)-C(23)-H(23)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	111.1	C(232)-N(231)-C(23)	112.58(12)
N(11)-C(12)-H(12B)	111.1	C(232)-N(231)-Cu(2)	114.18(10)
C(13)-C(12)-H(12B)	111.1	C(23)-N(231)-Cu(2)	109.70(9)
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.1	C(232)-N(231)-H(23N)	106.7(13)
N(131)-C(13)-C(12)	112.80(13)	C(23)-N(231)-H(23N)	109.2(13)

## 6. Kristallographischer Anhang

N(131)-C(13)-C(14)	110.28(12)	Cu(2)-N(231)-H(23N)	103.9(13)
C(12)-C(13)-C(14)	104.90(12)	N(231)-C(232)-C(233)	109.34(13)
N(131)-C(13)-H(13)	109.6	N(231)-C(232)-H(23A)	109.8
C(12)-C(13)-H(13)	109.6	C(233)-C(232)-H(23A)	109.8
C(14)-C(13)-H(13)	109.6	N(231)-C(232)-H(23B)	109.8
C(132)-N(131)-C(13)	112.61(12)	C(233)-C(232)-H(23B)	109.8
C(132)-N(131)-Cu(1)	113.94(10)	H(23A)-C(232)-H(23B)	108.3
C(13)-N(131)-Cu(1)	109.08(9)	C(234)-C(233)-C(232)	114.39(13)
C(132)-N(131)-H(13N)	107.5(12)	C(234)-C(233)-H(23C)	108.7
C(13)-N(131)-H(13N)	109.4(12)	C(232)-C(233)-H(23C)	108.7
Cu(1)-N(131)-H(13N)	103.9(12)	C(234)-C(233)-H(23D)	108.7
N(131)-C(132)-C(133)	109.78(13)	C(232)-C(233)-H(23D)	108.7
N(131)-C(132)-H(13A)	109.7	H(23C)-C(233)-H(23D)	107.6
C(133)-C(132)-H(13A)	109.7	O(235)-C(234)-O(236)	122.24(15)
N(131)-C(132)-H(13B)	109.7	O(235)-C(234)-C(233)	118.92(14)
C(133)-C(132)-H(13B)	109.7	O(236)-C(234)-C(233)	118.84(14)
H(13A)-C(132)-H(13B)	108.2	C(234)-O(236)-Cu(2)	127.99(10)
C(134)-C(133)-C(132)	113.98(14)	N(241)-C(24)-C(25)	113.64(13)
C(134)-C(133)-H(13C)	108.8	N(241)-C(24)-C(23)	110.43(12)
C(132)-C(133)-H(13C)	108.8	C(25)-C(24)-C(23)	104.79(12)
C(134)-C(133)-H(13D)	108.8	N(241)-C(24)-H(24)	109.3
C(132)-C(133)-H(13D)	108.8	C(25)-C(24)-H(24)	109.3
H(13C)-C(133)-H(13D)	107.7	C(23)-C(24)-H(24)	109.3
O(135)-C(134)-O(136)	122.00(15)	C(242)-N(241)-C(24)	112.10(12)
O(135)-C(134)-C(133)	118.94(14)	C(242)-N(241)-Cu(2)	115.50(10)
O(136)-C(134)-C(133)	119.06(14)	C(24)-N(241)-Cu(2)	109.45(9)
C(134)-O(136)-Cu(1)	127.71(10)	C(242)-N(241)-H(24N)	108.4(13)
N(141)-C(14)-C(15)	113.66(13)	C(24)-N(241)-H(24N)	108.9(13)
N(141)-C(14)-C(13)	110.27(12)	Cu(2)-N(241)-H(24N)	101.8(13)
C(15)-C(14)-C(13)	104.93(12)	N(241)-C(242)-C(243)	109.81(13)
N(141)-C(14)-H(14)	109.3	N(241)-C(242)-H(24A)	109.7
C(15)-C(14)-H(14)	109.3	C(243)-C(242)-H(24A)	109.7
C(13)-C(14)-H(14)	109.3	N(241)-C(242)-H(24B)	109.7
C(142)-N(141)-C(14)	112.00(12)	C(243)-C(242)-H(24B)	109.7
C(142)-N(141)-Cu(1)	114.90(10)	H(24A)-C(242)-H(24B)	108.2
C(14)-N(141)-Cu(1)	109.27(9)	C(244)-C(243)-C(242)	113.19(13)
C(142)-N(141)-H(14N)	108.6(12)	C(244)-C(243)-H(24C)	108.9
C(14)-N(141)-H(14N)	107.6(12)	C(242)-C(243)-H(24C)	108.9
Cu(1)-N(141)-H(14N)	104.0(12)	C(244)-C(243)-H(24D)	108.9
N(141)-C(142)-C(143)	110.32(13)	C(242)-C(243)-H(24D)	108.9
N(141)-C(142)-H(14A)	109.6	H(24C)-C(243)-H(24D)	107.8

## 6. Kristallographischer Anhang

C(143)-C(142)-H(14A)	109.6	O(245)-C(244)-O(246)	121.79(15)
N(141)-C(142)-H(14B)	109.6	O(245)-C(244)-C(243)	119.74(14)
C(143)-C(142)-H(14B)	109.6	O(246)-C(244)-C(243)	118.47(14)
H(14A)-C(142)-H(14B)	108.1	C(244)-O(246)-Cu(2)	127.85(10)
C(144)-C(143)-C(142)	114.77(14)	N(21)-C(25)-C(24)	103.52(12)
C(144)-C(143)-H(14C)	108.6	N(21)-C(25)-H(25A)	111.1
C(142)-C(143)-H(14C)	108.6	C(24)-C(25)-H(25A)	111.1
C(144)-C(143)-H(14D)	108.6	N(21)-C(25)-H(25B)	111.1
C(142)-C(143)-H(14D)	108.6	C(24)-C(25)-H(25B)	111.1
H(14C)-C(143)-H(14D)	107.6	H(25A)-C(25)-H(25B)	109
O(145)-C(144)-O(146)	121.62(15)	H(1WA)-O(1W)-H(1WB)	113(2)
O(145)-C(144)-C(143)	119.27(14)	H(2WA)-O(2W)-H(2WB)	105(3)
O(146)-C(144)-C(143)	119.11(14)	H(3WA)-O(3W)-H(3WB)	109(2)
C(144)-O(146)-Cu(1)	128.46(10)	H(4WA)-O(4W)-H(4WB)	111(2)
N(11)-C(15)-C(14)	103.26(12)	H(5WA)-O(5W)-H(5WB)	104(2)
N(11)-C(15)-H(15A)	111.1	H(6WA)-O(6W)-H(6WB)	101(3)
C(14)-C(15)-H(15A)	111.1	N(241)-Cu(2)-Cl(2)	95.67(4)
N(11)-C(15)-H(15B)	111.1		
C(14)-C(15)-H(15B)	111.1		
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.1		
O(246)-Cu(2)-O(236)	87.20(5)		
O(246)-Cu(2)-N(231)	175.81(5)		
O(236)-Cu(2)-N(231)	95.78(5)		
O(246)-Cu(2)-N(241)	96.12(5)		
O(236)-Cu(2)-N(241)	173.57(5)		
N(231)-Cu(2)-N(241)	80.64(5)		
O(246)-Cu(2)-Cl(2)	88.53(4)		
O(236)-Cu(2)-Cl(2)	89.90(4)		
N(231)-Cu(2)-Cl(2)	94.41(4)		

**Tabelle4:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotropische Auslenkungsfaktorexponent nimmt die Form an:  $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	8(1)	11(1)	9(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
Cl(1)	17(1)	11(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
N(11)	9(1)	11(1)	12(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(111)	13(1)	11(1)	15(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(112)	12(1)	11(1)	14(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(113)	14(1)	14(1)	14(1)	1(1)	5(1)	-2(1)

## 6. Kristallographischer Anhang

O(114)	16(1)	19(1)	25(1)	8(1)	2(1)	-2(1)
O(115)	14(1)	18(1)	29(1)	10(1)	2(1)	-4(1)
C(12)	14(1)	13(1)	10(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(13)	12(1)	12(1)	10(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
N(131)	9(1)	9(1)	11(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(132)	13(1)	19(1)	9(1)	0(1)	2(1)	-6(1)
C(133)	11(1)	21(1)	17(1)	7(1)	1(1)	-2(1)
C(134)	10(1)	12(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
O(135)	11(1)	25(1)	25(1)	8(1)	1(1)	-6(1)
O(136)	10(1)	12(1)	14(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(14)	10(1)	10(1)	12(1)	0(1)	5(1)	0(1)
N(141)	9(1)	8(1)	11(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(142)	9(1)	16(1)	12(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
C(143)	16(1)	18(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(144)	11(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
O(145)	16(1)	22(1)	12(1)	4(1)	4(1)	1(1)
O(146)	12(1)	13(1)	10(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(15)	9(1)	13(1)	13(1)	3(1)	4(1)	0(1)
Cu(2)	8(1)	11(1)	8(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
Cl(2)	16(1)	11(1)	18(1)	1(1)	7(1)	0(1)
N(21)	10(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(211)	12(1)	11(1)	16(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
C(212)	13(1)	11(1)	14(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(213)	19(1)	16(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
O(214)	17(1)	23(1)	35(1)	-17(1)	1(1)	2(1)
O(215)	15(1)	24(1)	40(1)	-16(1)	3(1)	3(1)
C(22)	12(1)	13(1)	10(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(23)	10(1)	10(1)	10(1)	1(1)	5(1)	1(1)
N(231)	9(1)	8(1)	11(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(232)	12(1)	15(1)	9(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(233)	11(1)	14(1)	15(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(234)	11(1)	9(1)	12(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
O(235)	10(1)	23(1)	15(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
O(236)	10(1)	12(1)	11(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(24)	10(1)	9(1)	12(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
N(241)	10(1)	8(1)	9(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(242)	9(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(243)	15(1)	14(1)	10(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(244)	10(1)	11(1)	12(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
O(245)	15(1)	19(1)	11(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
O(246)	11(1)	13(1)	9(1)	-1(1)	2(1)	1(1)

## 6. Kristallographischer Anhang

C(25)	8(1)	12(1)	12(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
O(1W)	21(1)	24(1)	23(1)	3(1)	7(1)	-6(1)
O(2W)	19(1)	32(1)	24(1)	-5(1)	8(1)	-5(1)
O(3W)	18(1)	24(1)	27(1)	6(1)	8(1)	5(1)
O(4W)	27(1)	28(1)	30(1)	5(1)	-5(1)	-6(1)
O(5W)	23(1)	55(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	16(1)
O(6W)	39(1)	27(1)	30(1)	1(1)	8(1)	8(1)

**Tabelle 5:** Wasserstoffkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(11N)	6652(9)	-2430(20)	3214(9)	12
H(11A)	5814	-4019	3260	16
H(11B)	5782	-3136	3918	16
H(11C)	7021	-4537	3914	15
H(11D)	6939	-3764	4574	15
H(115)	5730(12)	-6860(20)	4133(12)	33
H(12A)	7252	-1564	4276	15
H(12B)	6539	-890	4304	15
H(13)	6875	1052	3850	13
H(13N)	7639(10)	-771(16)	3364(10)	12
H(13A)	8198	101	4461	18
H(13B)	8078	1669	4123	18
H(13C)	9223	570	4310	21
H(13D)	8821	-460	3671	21
H(14)	5957	1003	2857	12
H(14N)	6587(10)	-792(16)	2222(10)	11
H(14A)	5819	1614	1699	16
H(14B)	5513	25	1538	16
H(14C)	6398	-445	1029	19
H(14D)	5787	610	587	19
H(15A)	5468	-949	3134	14
H(15B)	5609	-1651	2478	14
H(21N)	8367(9)	-2718(19)	6801(9)	12
H(21A)	9216	-4225	6755	16
H(21B)	9245	-3326	6102	16
H(21C)	8054	-4933	6098	15
H(21D)	8077	-4022	5445	15
H(214)	7815(12)	-6540(30)	5108(13)	41

## 6. Kristallographischer Anhang

H(22A)	7750	-1815	5738	14
H(22B)	8461	-1142	5702	14
H(23)	8139	811	6158	12
H(23N)	7345(10)	-963(16)	6609(10)	11
H(23A)	6823	-50	5522	15
H(23B)	6937	1494	5885	15
H(23C)	5785	385	5652	17
H(23D)	6173	-687	6277	17
H(24)	9038	761	7165	12
H(24N)	8384(10)	-1024(16)	7773(10)	11
H(24A)	9179	1304	8329	15
H(24B)	9459	-306	8486	15
H(24C)	8517	-704	8944	17
H(24D)	9158	247	9423	17
H(25A)	9534	-1178	6884	13
H(25B)	9389	-1891	7535	13
H(1WA)	5227(12)	1550(30)	4439(12)	34
H(1WB)	5187(12)	1340(30)	3790(11)	34
H(2WA)	704(12)	1290(30)	7518(13)	37
H(2WB)	168(13)	1170(30)	6999(12)	37
H(3WA)	4244(11)	1350(30)	2580(12)	34
H(3WB)	4833(12)	1960(20)	2635(12)	34
H(4WA)	100(13)	1880(30)	4345(12)	49
H(4WB)	795(12)	2020(30)	4995(13)	49
H(5WA)	4940(13)	2040(30)	5538(12)	49
H(5WB)	4346(12)	2270(30)	4967(14)	49
H(6WA)	-476(14)	1810(30)	5852(14)	49
H(6WB)	-377(14)	540(30)	5722(13)	49

---



## 6. Kristallographischer Anhang

### 1-(Methylsulfonyl)pyrrolidine-3,4-diyl dimethansulfonat

Operator	Dr. V. Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3409
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub> S <sub>6</sub>
Formelmasse	674.76
Temperatur	162(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zellkonstanten	a = 25.8084(12) Å      α = 90°. b = 9.8736(5) Å      β = 96.609(2)°. c = 10.4922(5) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	2655.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.688 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.592 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Kristallgröße	0.37 x 0.22 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta - Bereich	0.79 to 25.00°.
hkl Bereich	-30 ≤ h ≤ 30, -8 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	20738
Unabhängige Reflexe	4666 [R(int) = 0.0359]
Vollständigkeit bis theta = 25.00°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
max. und min. Transmission	0.9631 and 0.8098
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameters	4666 / 100 / 349
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.234
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1938
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1948
Restelektronenlücke	0.857 and -0.592 e.Å <sup>-3</sup>

## 6. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

$U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3457(1)	5437(2)	11004(2)	19(1)
S(2)	3371(1)	4882(2)	4873(2)	17(1)
S(3)	4814(1)	3935(2)	7989(2)	18(1)
N(1)	3500(2)	5802(6)	9514(5)	18(1)
O(1)	3294(2)	4502(5)	6314(4)	17(1)
O(2)	4201(2)	4175(5)	7920(5)	18(1)
O(3)	2912(2)	5343(6)	11141(5)	32(1)
O(4)	3759(2)	6433(5)	11757(5)	28(1)
O(5)	3264(2)	3640(5)	4203(5)	29(1)
O(6)	3861(2)	5523(6)	4862(5)	26(1)
O(7)	4895(2)	2639(6)	8556(6)	33(1)
O(8)	5073(2)	5088(6)	8582(5)	29(1)
C(1)	3182(3)	5025(7)	8495(6)	18(1)
C(2)	3428(3)	5482(7)	7327(6)	16(1)
C(3)	4013(3)	5558(7)	7791(6)	14(1)
C(4)	4006(3)	6216(7)	9098(6)	17(1)
C(5)	3749(3)	3834(7)	11325(7)	24(2)
C(6)	2865(3)	6021(8)	4419(7)	22(2)
C(7)	4928(3)	3910(9)	6392(7)	32(2)
S(4)	-145(1)	10599(2)	2718(2)	21(1)
S(5)	1758(1)	7521(2)	1410(2)	18(1)
S(6)	1738(1)	12077(2)	215(2)	23(1)
N(2)	409(2)	10084(6)	2294(5)	19(1)
O(9)	1252(2)	8347(5)	1674(5)	19(1)
O(10)	1566(2)	10719(5)	837(5)	24(1)
O(11)	-439(2)	11100(6)	1574(5)	28(1)
O(12)	-353(2)	9510(6)	3389(5)	30(1)
O(13)	1706(2)	7299(6)	68(5)	31(1)
O(14)	2214(2)	8193(6)	2010(5)	26(1)
O(15)	1906(2)	11663(6)	-970(5)	37(1)
O(16)	1333(2)	13052(6)	202(6)	37(1)
C(8)	796(3)	9421(7)	3265(7)	19(1)
C(9)	1286(3)	9440(7)	2605(6)	18(1)
C(10)	1240(3)	10780(7)	1865(7)	20(1)
C(11)	665(3)	10880(8)	1350(7)	26(2)
C(12)	-3(3)	11951(8)	3808(7)	27(2)
C(13)	1676(3)	5992(7)	2206(7)	24(2)

## 6. Kristallographischer Anhang

C(14) 2273(3) 12593(9) 1273(8) 32(2)

---

**Tabelle 2:** Bindungslängen [Å]

S(1)-O(3)	1.434(5)	C(7)-H(7B)	0.98
S(1)-O(4)	1.435(6)	C(7)-H(7C)	0.98
S(1)-N(1)	1.620(6)	S(4)-O(12)	1.424(6)
S(1)-C(5)	1.768(7)	S(4)-O(11)	1.433(5)
S(2)-O(6)	1.415(5)	S(4)-N(2)	1.625(6)
S(2)-O(5)	1.425(5)	S(4)-C(12)	1.769(8)
S(2)-O(1)	1.592(5)	S(5)-O(13)	1.416(5)
S(2)-C(6)	1.746(7)	S(5)-O(14)	1.432(5)
S(3)-O(7)	1.417(6)	S(5)-O(9)	1.590(5)
S(3)-O(8)	1.427(6)	S(5)-C(13)	1.750(7)
S(3)-O(2)	1.593(5)	S(6)-O(16)	1.420(6)
S(3)-C(7)	1.735(8)	S(6)-O(15)	1.423(6)
N(1)-C(4)	1.481(8)	S(6)-O(10)	1.578(5)
N(1)-C(1)	1.483(9)	S(6)-C(14)	1.744(8)
O(1)-C(2)	1.450(8)	N(2)-C(11)	1.479(9)
O(2)-C(3)	1.450(8)	N(2)-C(8)	1.495(8)
C(1)-C(2)	1.512(9)	O(9)-C(9)	1.452(8)
C(1)-H(1A)	0.99	O(10)-C(10)	1.443(8)
C(1)-H(1B)	0.99	C(8)-C(9)	1.510(10)
C(2)-C(3)	1.535(9)	C(8)-H(8A)	0.99
C(2)-H(2)	1	C(8)-H(8B)	0.99
C(3)-C(4)	1.520(9)	C(9)-C(10)	1.531(9)
C(3)-H(3)	1	C(9)-H(9)	1
C(4)-H(4A)	0.99	C(10)-C(11)	1.523(10)
C(4)-H(4B)	0.99	C(10)-H(10)	1
C(5)-H(5A)	0.98	C(11)-H(11A)	0.99
C(5)-H(5B)	0.98	C(11)-H(11B)	0.99
C(5)-H(5C)	0.98	C(12)-H(12A)	0.98
C(6)-H(6A)	0.98	C(12)-H(12B)	0.98
C(6)-H(6B)	0.98	C(12)-H(12C)	0.98
C(6)-H(6C)	0.98	C(13)-H(13A)	0.98
C(7)-H(7A)	0.98	C(13)-H(13B)	0.98
		C(13)-H(13C)	0.98
		C(14)-H(14A)	0.98
		C(14)-H(14B)	0.98
		C(14)-H(14C)	0.98

---

## 6. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 3:** Bindungswinkel [°]

O(3)-S(1)-O(4)	117.8(3)	O(12)-S(4)-O(11)	118.7(3)
O(3)-S(1)-N(1)	106.7(3)	O(12)-S(4)-N(2)	107.0(3)
O(4)-S(1)-N(1)	106.6(3)	O(11)-S(4)-N(2)	106.0(3)
O(3)-S(1)-C(5)	109.0(4)	O(12)-S(4)-C(12)	108.2(4)
O(4)-S(1)-C(5)	108.5(3)	O(11)-S(4)-C(12)	109.4(4)
N(1)-S(1)-C(5)	108.0(3)	N(2)-S(4)-C(12)	106.9(4)
O(6)-S(2)-O(5)	120.2(3)	O(13)-S(5)-O(14)	119.1(3)
O(6)-S(2)-O(1)	108.8(3)	O(13)-S(5)-O(9)	105.5(3)
O(5)-S(2)-O(1)	103.1(3)	O(14)-S(5)-O(9)	109.6(3)
O(6)-S(2)-C(6)	110.5(4)	O(13)-S(5)-C(13)	109.8(4)
O(5)-S(2)-C(6)	108.9(3)	O(14)-S(5)-C(13)	109.2(3)
O(1)-S(2)-C(6)	103.9(3)	O(9)-S(5)-C(13)	102.3(3)
O(7)-S(3)-O(8)	119.9(3)	O(16)-S(6)-O(15)	119.0(4)
O(7)-S(3)-O(2)	104.6(3)	O(16)-S(6)-O(10)	109.8(3)
O(8)-S(3)-O(2)	108.3(3)	O(15)-S(6)-O(10)	104.2(3)
O(7)-S(3)-C(7)	111.1(4)	O(16)-S(6)-C(14)	109.6(4)
O(8)-S(3)-C(7)	108.1(4)	O(15)-S(6)-C(14)	110.0(4)
O(2)-S(3)-C(7)	103.6(3)	O(10)-S(6)-C(14)	103.0(4)
C(4)-N(1)-C(1)	111.3(5)	C(11)-N(2)-C(8)	111.9(5)
C(4)-N(1)-S(1)	120.4(4)	C(11)-N(2)-S(4)	119.5(5)
C(1)-N(1)-S(1)	119.2(5)	C(8)-N(2)-S(4)	119.4(5)
C(2)-O(1)-S(2)	119.6(4)	C(9)-O(9)-S(5)	120.7(4)
C(3)-O(2)-S(3)	117.6(4)	C(10)-O(10)-S(6)	119.3(4)
N(1)-C(1)-C(2)	100.5(5)	N(2)-C(8)-C(9)	102.3(5)
N(1)-C(1)-H(1A)	111.7	N(2)-C(8)-H(8A)	111.3
C(2)-C(1)-H(1A)	111.7	C(9)-C(8)-H(8A)	111.3
N(1)-C(1)-H(1B)	111.7	N(2)-C(8)-H(8B)	111.3
C(2)-C(1)-H(1B)	111.7	C(9)-C(8)-H(8B)	111.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.4	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.2
O(1)-C(2)-C(1)	108.0(5)	O(9)-C(9)-C(8)	108.0(5)
O(1)-C(2)-C(3)	114.1(5)	O(9)-C(9)-C(10)	107.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)	104.3(5)	C(8)-C(9)-C(10)	102.9(6)
O(1)-C(2)-H(2)	110.1	O(9)-C(9)-H(9)	112.5
C(1)-C(2)-H(2)	110.1	C(8)-C(9)-H(9)	112.5
C(3)-C(2)-H(2)	110.1	C(10)-C(9)-H(9)	112.5
O(2)-C(3)-C(4)	111.0(5)	O(10)-C(10)-C(11)	111.5(6)
O(2)-C(3)-C(2)	106.9(5)	O(10)-C(10)-C(9)	109.0(6)
C(4)-C(3)-C(2)	101.1(5)	C(11)-C(10)-C(9)	104.6(6)
O(2)-C(3)-H(3)	112.4	O(10)-C(10)-H(10)	110.6

## 6. Kristallographischer Anhang

C(4)-C(3)-H(3)	112.4	C(11)-C(10)-H(10)	110.6
C(2)-C(3)-H(3)	112.4	C(9)-C(10)-H(10)	110.6
N(1)-C(4)-C(3)	104.5(5)	N(2)-C(11)-C(10)	102.8(5)
N(1)-C(4)-H(4A)	110.8	N(2)-C(11)-H(11A)	111.2
C(3)-C(4)-H(4A)	110.8	C(10)-C(11)-H(11A)	111.2
N(1)-C(4)-H(4B)	110.8	N(2)-C(11)-H(11B)	111.2
C(3)-C(4)-H(4B)	110.8	C(10)-C(11)-H(11B)	111.2
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.9	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.1
S(1)-C(5)-H(5A)	109.5	S(4)-C(12)-H(12A)	109.5
S(1)-C(5)-H(5B)	109.5	S(4)-C(12)-H(12B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
S(1)-C(5)-H(5C)	109.5	S(4)-C(12)-H(12C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
S(2)-C(6)-H(6A)	109.5	S(5)-C(13)-H(13A)	109.5
S(2)-C(6)-H(6B)	109.5	S(5)-C(13)-H(13B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
S(2)-C(6)-H(6C)	109.5	S(5)-C(13)-H(13C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
S(3)-C(7)-H(7A)	109.5	S(6)-C(14)-H(14A)	109.5
S(3)-C(7)-H(7B)	109.5	S(6)-C(14)-H(14B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
S(3)-C(7)-H(7C)	109.5	S(6)-C(14)-H(14C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5

**Tabelle 4:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotropische Auslenkungsfaktorexponent nimmt die Form an:  $-2p^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	26(1)	17(1)	15(1)	0(1)	5(1)	3(1)
S(2)	22(1)	17(1)	12(1)	2(1)	2(1)	1(1)
S(3)	16(1)	22(1)	15(1)	2(1)	2(1)	4(1)
N(1)	17(3)	22(3)	13(3)	0(2)	3(2)	-4(2)
O(1)	22(2)	15(2)	14(2)	0(2)	1(2)	-3(2)
O(2)	14(2)	15(2)	23(2)	2(2)	3(2)	0(2)
O(3)	26(3)	44(4)	30(3)	7(3)	16(2)	9(2)
O(4)	45(3)	20(3)	20(3)	-7(2)	2(2)	0(2)

## 6. Kristallographischer Anhang

O(5)	47(3)	19(3)	20(3)	-2(2)	3(2)	1(2)
O(6)	23(3)	36(3)	20(3)	4(2)	6(2)	-2(2)
O(7)	27(3)	31(3)	41(3)	18(3)	3(2)	12(2)
O(8)	18(3)	37(3)	30(3)	-8(2)	-2(2)	0(2)
C(1)	18(3)	18(4)	16(3)	3(3)	1(3)	-3(3)
C(2)	23(3)	11(3)	14(3)	-1(3)	0(3)	2(3)
C(3)	19(3)	11(3)	11(3)	3(2)	3(2)	-1(3)
C(4)	18(3)	17(3)	16(3)	-4(3)	5(3)	-2(3)
C(5)	30(4)	14(3)	28(4)	4(3)	2(3)	2(3)
C(6)	20(3)	25(4)	19(3)	4(3)	-3(3)	4(3)
C(7)	28(4)	45(5)	24(4)	-1(3)	13(3)	12(4)
S(4)	21(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
S(5)	18(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
S(6)	26(1)	21(1)	22(1)	7(1)	8(1)	3(1)
N(2)	19(3)	20(3)	17(3)	7(2)	0(2)	5(2)
O(9)	19(2)	13(2)	24(3)	-4(2)	-3(2)	-1(2)
O(10)	34(3)	19(3)	22(3)	5(2)	12(2)	0(2)
O(11)	24(3)	32(3)	25(3)	-1(2)	-6(2)	4(2)
O(12)	23(3)	28(3)	39(3)	3(2)	7(2)	-7(2)
O(13)	31(3)	37(3)	23(3)	-3(2)	0(2)	1(3)
O(14)	18(2)	29(3)	32(3)	-10(2)	4(2)	-6(2)
O(15)	54(4)	37(3)	24(3)	1(3)	17(3)	-1(3)
O(16)	34(3)	33(3)	45(4)	19(3)	11(3)	13(3)
C(8)	22(3)	16(4)	18(3)	6(3)	0(3)	2(3)
C(9)	22(3)	15(3)	15(3)	-1(3)	0(3)	-2(3)
C(10)	30(4)	16(3)	16(3)	3(3)	8(3)	-1(3)
C(11)	34(4)	22(4)	22(4)	8(3)	8(3)	5(3)
C(12)	33(4)	24(4)	23(4)	-4(3)	-2(3)	1(3)
C(13)	26(4)	14(3)	29(4)	1(3)	-5(3)	6(3)
C(14)	22(4)	33(5)	42(5)	-10(4)	10(3)	-2(3)

**Tabelle 5:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2809	5277	8435	21
H(1B)	3219	4036	8632	21
H(2)	3294	6398	7048	19
H(3)	4209	6108	7206	16
H(4A)	4300	5889	9709	21
H(4B)	4028	7214	9032	21

## 6. Kristallographischer Anhang

H(5A)	3574	3160	10739	36
H(5B)	3715	3574	12213	36
H(5C)	4119	3881	11202	36
H(6A)	2882	6309	3530	32
H(6B)	2901	6814	4984	32
H(6C)	2530	5581	4487	32
H(7A)	4785	3074	5987	48
H(7B)	5304	3949	6339	48
H(7C)	4758	4693	5946	48
H(8A)	691	8483	3446	23
H(8B)	843	9941	4076	23
H(9)	1610	9391	3225	21
H(10)	1345	11556	2450	24
H(11A)	545	11833	1322	31
H(11B)	598	10483	480	31
H(12A)	169	12682	3385	40
H(12B)	229	11630	4553	40
H(12C)	-328	12290	4091	40
H(13A)	1359	5541	1814	36
H(13B)	1645	6174	3113	36
H(13C)	1978	5406	2137	36
H(14A)	2554	11926	1269	48
H(14B)	2170	12666	2140	48
H(14C)	2395	13476	1003	48

---

## 6. Kristallographischer Anhang

Pd(1-Benzyl- <i>trans</i> -3,4-diaminopyrrolidin) <sub>2</sub>		
Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Identifikationscode	sh3489	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Pd	
Formelmasse	972.80	
Temperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 14.7326(8) Å	α = 90°.
	b = 13.2118(8) Å	β = 97.698(3)°.
	c = 9.5395(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1840.07(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.756 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.886 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	992	
Kristallgröße	0.51 x 0.27 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta - Bereich	2.08 to 37.36°.	
hkl Bereich	-24 ≤ h ≤ 25, -22 ≤ k ≤ 22, -16 ≤ l ≤ 16	
gemessene Reflexe	71378	
unabhängige Reflexe	9552 [R(int) = 0.0300]	
Vollständigkeit bis theta = 37.36°	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.8455 and 0.6613	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	9552 / 392 / 349	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0864	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0962	
Restelektronenlücke	1.058 und -0.765 e.Å <sup>-3</sup>	



## 6. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

$U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pd	5000	5000	10000	16(1)
N(1)	3704(1)	5518(1)	9204(1)	18(1)
N(3)	4421(1)	4958(1)	11840(1)	20(1)
N(2)	1959(1)	4334(1)	10800(1)	27(1)
C(1)	3074(1)	4619(1)	9071(1)	22(1)
C(2)	2949(1)	4366(1)	10614(2)	21(1)
C(3)	3441(1)	5235(1)	11485(1)	19(1)
C(4)	3408(1)	6089(1)	10419(1)	20(1)
C(5)	3670(1)	6115(1)	7860(2)	23(1)
C(6)	2754(1)	6595(1)	7359(2)	25(1)
C(7)	2515(1)	7527(1)	7906(2)	30(1)
C(8)	1666(2)	7961(2)	7446(2)	41(1)
C(9)	1054(2)	7472(3)	6441(2)	52(1)
C(10)	1288(2)	6561(3)	5881(2)	53(1)
C(11)	2141(1)	6119(2)	6337(2)	39(1)
Cl(1A)	1200(4)	3066(4)	6786(5)	23(1)
O(1A)	1166(4)	3379(5)	8199(6)	47(1)
O(2A)	2116(4)	2844(5)	6519(10)	32(1)
O(3A)	836(3)	3881(3)	5845(7)	44(1)
O(4A)	632(13)	2180(10)	6538(15)	32(2)
Cl(1B)	1136(4)	3091(4)	6926(5)	32(1)
O(1B)	1333(4)	3018(4)	8438(4)	39(1)
O(2B)	1985(5)	3043(7)	6353(10)	47(1)
O(3B)	693(4)	4028(3)	6566(8)	59(2)
O(4B)	578(13)	2266(10)	6325(15)	30(1)
Cl(2A)	4536(1)	3288(1)	5206(2)	20(1)
O(5A)	4235(3)	3777(3)	6393(4)	47(1)
O(6A)	4540(4)	2224(2)	5439(7)	60(1)
O(7A)	5434(2)	3630(3)	4992(6)	50(1)
O(8A)	3934(3)	3533(4)	3948(4)	63(1)
Cl(2B)	4597(6)	3278(7)	5181(9)	36(1)
O(5B)	4421(11)	3427(14)	6591(10)	51(2)
O(6B)	4440(13)	2228(6)	4998(16)	45(2)
O(7B)	5530(7)	3590(10)	5464(15)	38(2)
O(8B)	3898(10)	3820(11)	4300(17)	52(2)

## 6. Kristallographischer Anhang

O(9)	2071(2)	4269(1)	3706(2)	51(1)
O(10)	825(2)	5614(2)	9061(3)	76(1)
O(11)	305(4)	4857(4)	2684(7)	83(2)

---

**Tabelle 2:** Bindungslängen [Å]

Pd-N(3)	2.0526(12)	Cl(1A)-O(4A)	1.439(6)
Pd-N(3)#1	2.0526(12)	Cl(1A)-O(3A)	1.458(5)
Pd-N(1)#1	2.0745(12)	Cl(1B)-O(3B)	1.420(5)
Pd-N(1)	2.0745(12)	Cl(1B)-O(2B)	1.433(6)
N(1)-C(4)	1.4958(17)	Cl(1B)-O(1B)	1.436(5)
N(1)-C(5)	1.5013(18)	Cl(1B)-O(4B)	1.437(6)
N(1)-C(1)	1.5023(19)	Cl(2A)-O(6A)	1.423(3)
N(3)-C(3)	1.4837(19)	Cl(2A)-O(5A)	1.425(2)
N(3)-H(3A)	0.92	Cl(2A)-O(8A)	1.431(3)
N(3)-H(3B)	0.92	Cl(2A)-O(7A)	1.438(3)
N(2)-C(2)	1.493(2)	Cl(2B)-O(6B)	1.413(12)
N(2)-H(2A)	0.91	Cl(2B)-O(5B)	1.418(7)
N(2)-H(2B)	0.91	Cl(2B)-O(7B)	1.426(7)
N(2)-H(2C)	0.91	Cl(2B)-O(8B)	1.431(7)
C(1)-C(2)	1.5434(19)	O(9)-H(13)	0.800(18)
C(1)-H(1A)	0.99	O(9)-H(12)	0.813(18)
C(1)-H(1B)	0.99		
C(2)-C(3)	1.540(2)		
C(2)-H(2)	1		
C(3)-C(4)	1.5154(19)		
C(3)-H(3)	1		
C(4)-H(4A)	0.99		
C(4)-H(4B)	0.99		
C(5)-C(6)	1.510(2)		
C(5)-H(5A)	0.99		
C(5)-H(5B)	0.99		
C(6)-C(11)	1.388(3)		
C(6)-C(7)	1.400(2)		
C(7)-C(8)	1.392(3)		
C(7)-H(7)	0.95		
C(8)-C(9)	1.385(4)		
C(8)-H(8)	0.95		

## 6. Kristallographischer Anhang

C(9)-C(10)	1.380(4)
C(9)-H(9)	0.95
C(10)-C(11)	1.401(3)
C(10)-H(10)	0.95
C(11)-H(11)	0.95
Cl(1A)-O(1A)	1.418(5)
Cl(1A)-O(2A)	1.437(5)

---

**Tabelle 3:** Bindungswinkel [°]

N(3)-Pd-N(3)#1	180.000(1)	N(1)-C(5)-H(5B)	108.6
N(3)-Pd-N(1)#1	98.38(5)	C(6)-C(5)-H(5B)	108.6
N(3)#1-Pd-N(1)#1	81.62(5)	H(5A)-C(5)-H(5B)	107.6
N(3)-Pd-N(1)	81.62(5)	C(11)-C(6)-C(7)	119.20(17)
N(3)#1-Pd-N(1)	98.38(5)	C(11)-C(6)-C(5)	120.12(17)
N(1)#1-Pd-N(1)	180.000(1)	C(7)-C(6)-C(5)	120.68(15)
C(4)-N(1)-C(5)	114.65(11)	C(8)-C(7)-C(6)	120.34(19)
C(4)-N(1)-C(1)	102.93(11)	C(8)-C(7)-H(7)	119.8
C(5)-N(1)-C(1)	113.23(11)	C(6)-C(7)-H(7)	119.8
C(4)-N(1)-Pd	103.41(8)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(5)-N(1)-Pd	114.17(9)	C(9)-C(8)-H(8)	120
C(1)-N(1)-Pd	107.34(9)	C(7)-C(8)-H(8)	120
C(3)-N(3)-Pd	107.51(8)	C(10)-C(9)-C(8)	120.13(19)
C(3)-N(3)-H(3A)	110.2	C(10)-C(9)-H(9)	119.9
Pd-N(3)-H(3A)	110.2	C(8)-C(9)-H(9)	119.9
C(3)-N(3)-H(3B)	110.2	C(9)-C(10)-C(11)	120.2(2)
Pd-N(3)-H(3B)	110.2	C(9)-C(10)-H(10)	119.9
H(3A)-N(3)-H(3B)	108.5	C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(2)-N(2)-H(2A)	109.5	C(6)-C(11)-C(10)	120.1(2)
C(2)-N(2)-H(2B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11)	120
H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5	C(10)-C(11)-H(11)	120
C(2)-N(2)-H(2C)	109.5	O(1A)-Cl(1A)-O(2A)	112.4(6)
H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5	O(1A)-Cl(1A)-O(4A)	107.5(8)
H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5	O(2A)-Cl(1A)-O(4A)	110.1(10)
N(1)-C(1)-C(2)	103.99(11)	O(1A)-Cl(1A)-O(3A)	108.2(4)
N(1)-C(1)-H(1A)	111	O(2A)-Cl(1A)-O(3A)	108.6(4)
C(2)-C(1)-H(1A)	111	O(4A)-Cl(1A)-O(3A)	110.0(7)
N(1)-C(1)-H(1B)	111	O(3B)-Cl(1B)-O(2B)	110.1(5)

## 6. Kristallographischer Anhang

C(2)-C(1)-H(1B)	111	O(3B)-Cl(1B)-O(1B)	109.0(4)
H(1A)-C(1)-H(1B)	109	O(2B)-Cl(1B)-O(1B)	108.1(6)
N(2)-C(2)-C(3)	110.78(12)	O(3B)-Cl(1B)-O(4B)	110.2(8)
N(2)-C(2)-C(1)	111.29(12)	O(2B)-Cl(1B)-O(4B)	107.2(11)
C(3)-C(2)-C(1)	104.22(11)	O(1B)-Cl(1B)-O(4B)	112.2(7)
N(2)-C(2)-H(2)	110.1	O(6A)-Cl(2A)-O(5A)	108.6(3)
C(3)-C(2)-H(2)	110.1	O(6A)-Cl(2A)-O(8A)	110.1(2)
C(1)-C(2)-H(2)	110.1	O(5A)-Cl(2A)-O(8A)	109.8(2)
N(3)-C(3)-C(4)	106.25(11)	O(6A)-Cl(2A)-O(7A)	110.4(3)
N(3)-C(3)-C(2)	108.26(11)	O(5A)-Cl(2A)-O(7A)	111.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	102.84(11)	O(8A)-Cl(2A)-O(7A)	106.8(3)
N(3)-C(3)-H(3)	112.9	O(6B)-Cl(2B)-O(5B)	101.9(10)
C(4)-C(3)-H(3)	112.9	O(6B)-Cl(2B)-O(7B)	116.4(11)
C(2)-C(3)-H(3)	112.9	O(5B)-Cl(2B)-O(7B)	94.3(10)
N(1)-C(4)-C(3)	99.06(10)	O(6B)-Cl(2B)-O(8B)	109.0(10)
N(1)-C(4)-H(4A)	112	O(5B)-Cl(2B)-O(8B)	106.1(10)
C(3)-C(4)-H(4A)	112	O(7B)-Cl(2B)-O(8B)	124.5(10)
N(1)-C(4)-H(4B)	112	H(13)-O(9)-H(12)	89(3)
C(3)-C(4)-H(4B)	112		
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.6		
N(1)-C(5)-C(6)	114.63(12)		
N(1)-C(5)-H(5A)	108.6		
C(6)-C(5)-H(5A)	108.6		

**Tabelle4:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotropische Auslenkungsfaktorexponent nimmt die Form an:  $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	21(1)	16(1)	13(1)	0(1)	4(1)	1(1)
N(1)	22(1)	19(1)	15(1)	0(1)	5(1)	1(1)
N(3)	22(1)	24(1)	14(1)	0(1)	4(1)	2(1)
N(2)	28(1)	31(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-7(1)
C(1)	26(1)	23(1)	17(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(2)	26(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	22(1)	21(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(4)	25(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(5)	25(1)	27(1)	18(1)	6(1)	6(1)	4(1)
C(6)	24(1)	34(1)	19(1)	7(1)	4(1)	4(1)
C(7)	30(1)	32(1)	28(1)	11(1)	8(1)	7(1)

## 6. Kristallographischer Anhang

C(8)	37(1)	54(1)	36(1)	21(1)	15(1)	20(1)
C(9)	27(1)	96(2)	35(1)	24(1)	6(1)	20(1)
C(10)	30(1)	101(2)	26(1)	7(1)	-5(1)	1(1)
C(11)	36(1)	58(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Cl(1A)	22(1)	22(1)	25(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)
O(1A)	52(2)	56(3)	34(2)	-20(2)	11(2)	-16(2)
O(2A)	21(1)	29(2)	47(3)	0(2)	6(1)	0(1)
O(3A)	39(2)	35(2)	57(3)	13(2)	7(2)	8(1)
O(4A)	30(3)	30(2)	37(4)	-5(2)	2(3)	-9(2)
Cl(1B)	32(1)	29(1)	32(1)	-5(1)	-5(1)	-5(1)
O(1B)	53(2)	41(2)	23(1)	-9(1)	2(1)	1(2)
O(2B)	48(3)	50(4)	45(2)	0(2)	14(3)	-15(2)
O(3B)	76(3)	30(2)	63(3)	-5(2)	-23(2)	12(2)
O(4B)	28(2)	32(3)	29(3)	-7(2)	-4(2)	-6(2)
Cl(2A)	27(1)	15(1)	19(1)	1(1)	7(1)	-4(1)
O(5A)	48(2)	52(2)	44(1)	-22(1)	18(1)	-6(1)
O(6A)	64(2)	22(1)	87(3)	13(1)	-9(2)	-5(1)
O(7A)	40(1)	62(2)	53(2)	8(2)	24(1)	-13(1)
O(8A)	87(2)	66(2)	30(1)	16(1)	-14(1)	-17(2)
Cl(2B)	51(2)	30(2)	26(2)	-2(2)	5(2)	0(2)
O(5B)	64(5)	64(5)	30(3)	-8(3)	20(3)	-6(4)
O(6B)	60(5)	17(3)	55(5)	-9(3)	2(4)	2(3)
O(7B)	40(3)	34(3)	42(4)	-14(3)	7(3)	-12(3)
O(8B)	55(4)	47(4)	51(5)	24(4)	-3(4)	7(4)
O(9)	83(1)	47(1)	27(1)	5(1)	19(1)	-6(1)
O(10)	68(1)	77(2)	91(2)	41(1)	33(1)	43(1)
O(11)	66(3)	83(4)	104(5)	-17(3)	20(3)	6(3)

**Tabelle 5:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungssparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	4474	4319	12227	24
H(3B)	4712	5408	12486	24
H(2A)	1665	4875	10357	40
H(2B)	1904	4355	11738	40
H(2C)	1704	3751	10418	40
H(1A)	3352	4043	8620	26
H(1B)	2480	4789	8507	26
H(2)	3248	3705	10900	26
H(3)	3146	5414	12336	23

## 6. Kristallographischer Anhang

H(4A)	2783	6369	10187	24
H(4B)	3841	6640	10747	24
H(5A)	3834	5662	7106	28
H(5B)	4139	6655	8002	28
H(7)	2934	7864	8595	35
H(8)	1507	8593	7821	50
H(9)	472	7765	6136	63
H(10)	870	6232	5183	64
H(11)	2300	5492	5947	47
H(13)	2500(18)	3910(20)	3960(40)	61
H(12)	1760(20)	3900(20)	4130(30)	61

---

**Tabelle 6: Torsionswinkel [°]**

N(3)-Pd-N(1)-C(4)	32.40(8)
N(3)#1-Pd-N(1)-C(4)	-147.60(8)
N(1)#1-Pd-N(1)-C(4)	-163(100)
N(3)-Pd-N(1)-C(5)	157.63(10)
N(3)#1-Pd-N(1)-C(5)	-22.37(10)
N(1)#1-Pd-N(1)-C(5)	-38(100)
N(3)-Pd-N(1)-C(1)	-75.99(8)
N(3)#1-Pd-N(1)-C(1)	104.01(8)
N(1)#1-Pd-N(1)-C(1)	89(100)
N(3)#1-Pd-N(3)-C(3)	10(100)
N(1)#1-Pd-N(3)-C(3)	-175.78(9)
N(1)-Pd-N(3)-C(3)	4.22(9)
C(4)-N(1)-C(1)-C(2)	-35.70(14)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-160.05(12)
Pd-N(1)-C(1)-C(2)	73.03(12)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	125.68(13)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	6.24(15)
Pd-N(3)-C(3)-C(4)	-40.28(12)
Pd-N(3)-C(3)-C(2)	69.59(11)
N(2)-C(2)-C(3)-N(3)	152.88(11)
C(1)-C(2)-C(3)-N(3)	-87.34(13)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-94.94(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	24.84(14)
C(5)-N(1)-C(4)-C(3)	174.58(12)
C(1)-N(1)-C(4)-C(3)	51.17(13)
Pd-N(1)-C(4)-C(3)	-60.50(11)

## 6. Kristallographischer Anhang

N(3)-C(3)-C(4)-N(1)	67.25(13)
C(2)-C(3)-C(4)-N(1)	-46.41(13)
C(4)-N(1)-C(5)-C(6)	-54.39(18)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	63.32(17)
Pd-N(1)-C(5)-C(6)	-173.44(11)
N(1)-C(5)-C(6)-C(11)	-97.03(18)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	83.55(18)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	1.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.57(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.1(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.8(4)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-1.0(3)
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	179.53(18)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.2(3)

---

## 7. Spektrenanhang

### 7.1. *cis*-daptp

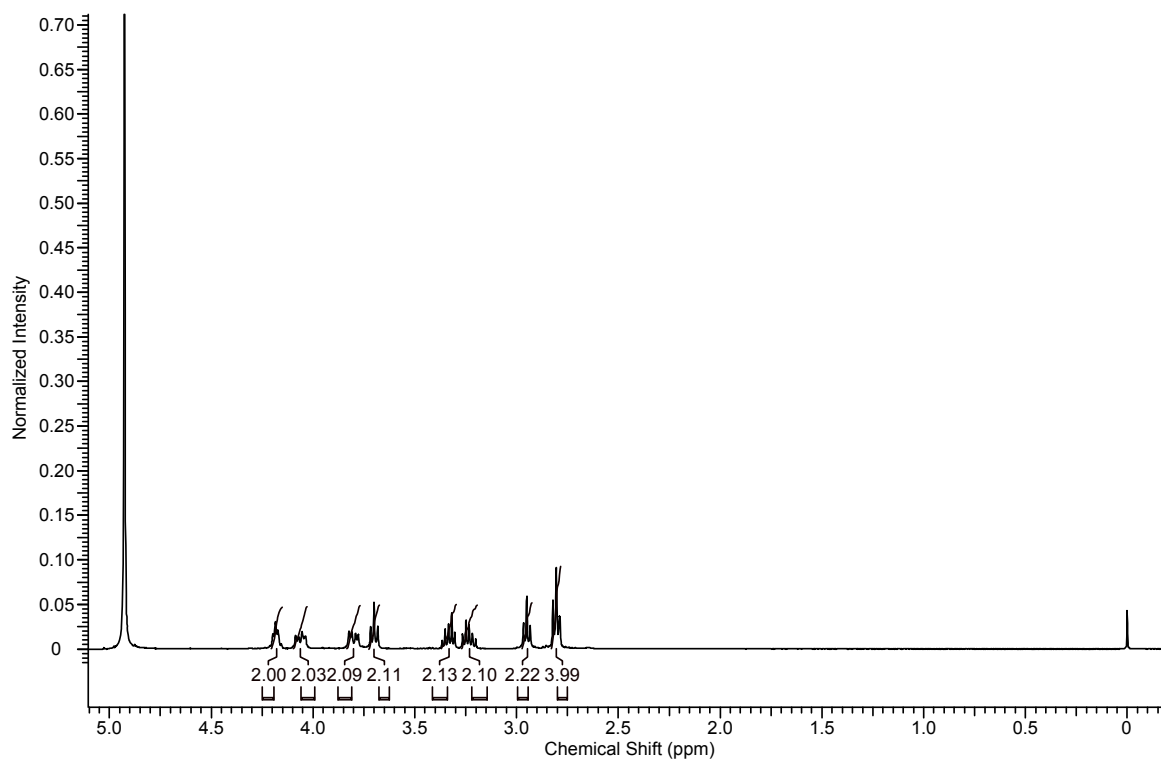


Abbildung 72:  $^1\text{H}$ -Spektrum von *cis*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ .  $\delta[\text{ppm}]$

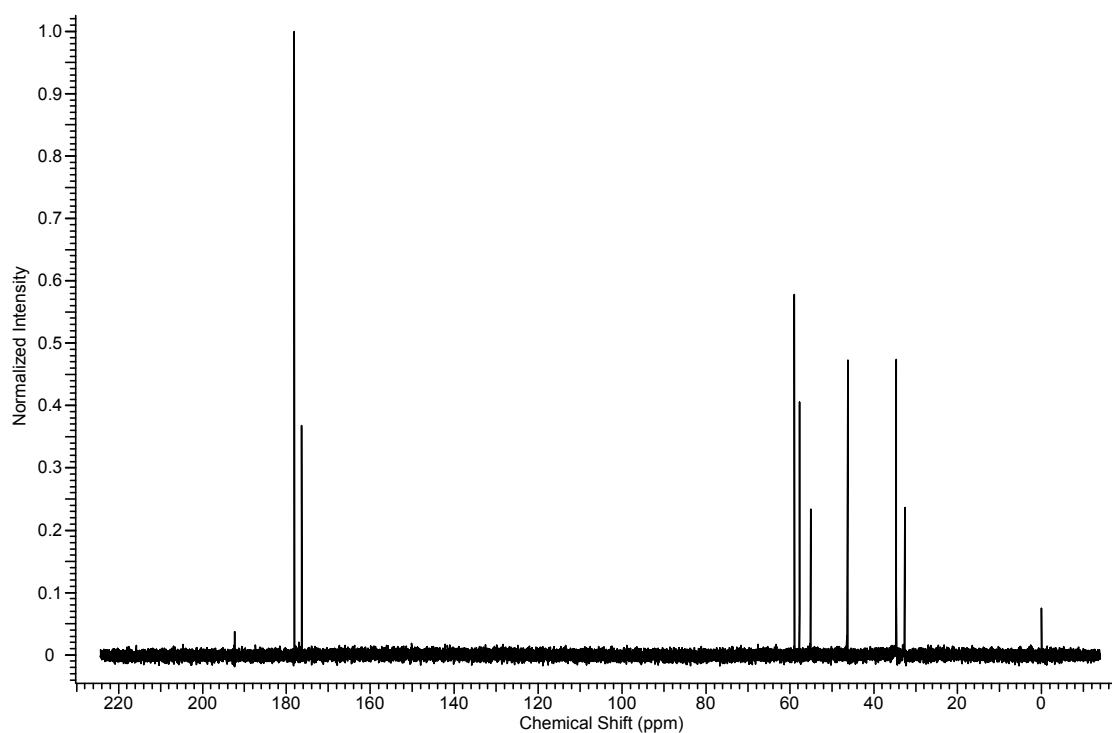


Abbildung 73:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *cis*-daptp in  $\text{D}_2\text{O}$ .  $\delta[\text{ppm}]$



## 7. Spektrenanhang

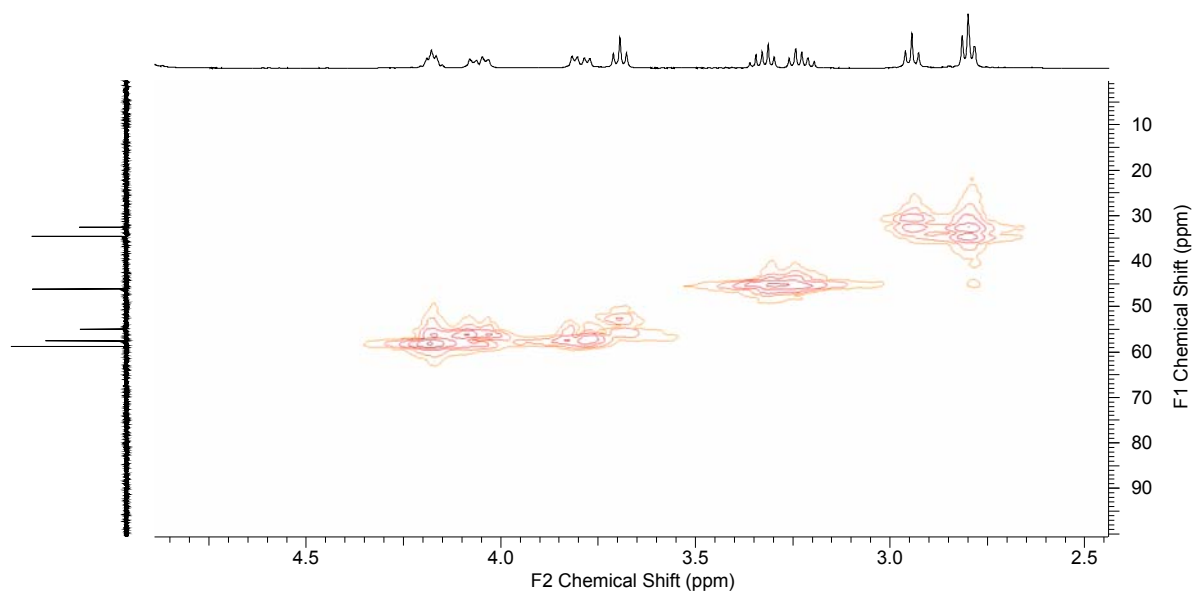


Abbildung 74: CH-COSY--Spektrum von *cis*-dapt in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

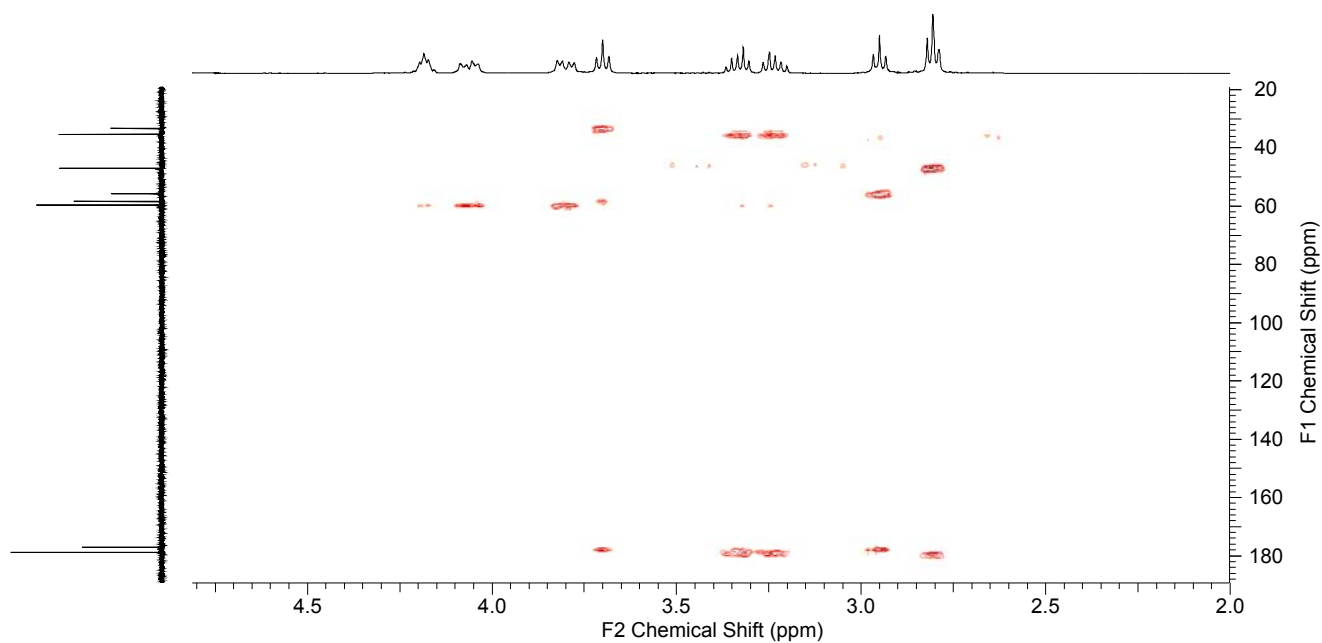


Abbildung 75: CH-Longrange--Spektrum von *cis*-dapt in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 7. Spektrenanhang

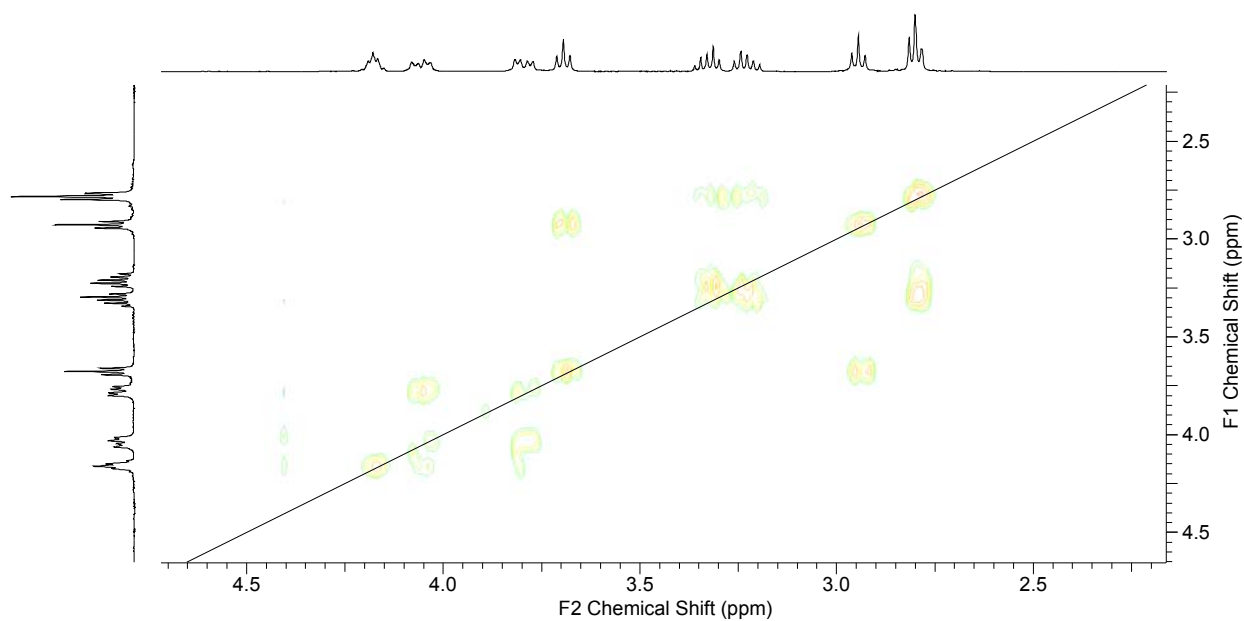


Abbildung 76: HH-COSY--Spektrum von *cis*-daptp in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

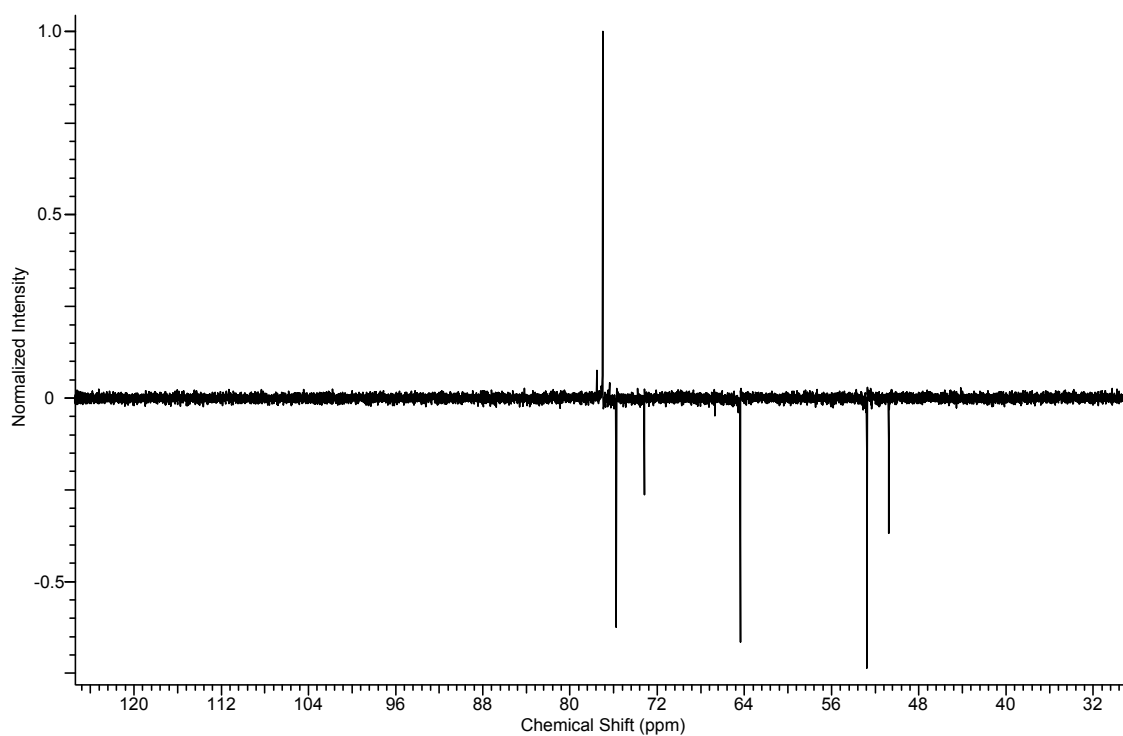


Abbildung 77: Dept135<sup>o</sup>Spektrum von *cis*-daptp in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 7. Spektrenanhang

### 7.2. *cis*-dapta

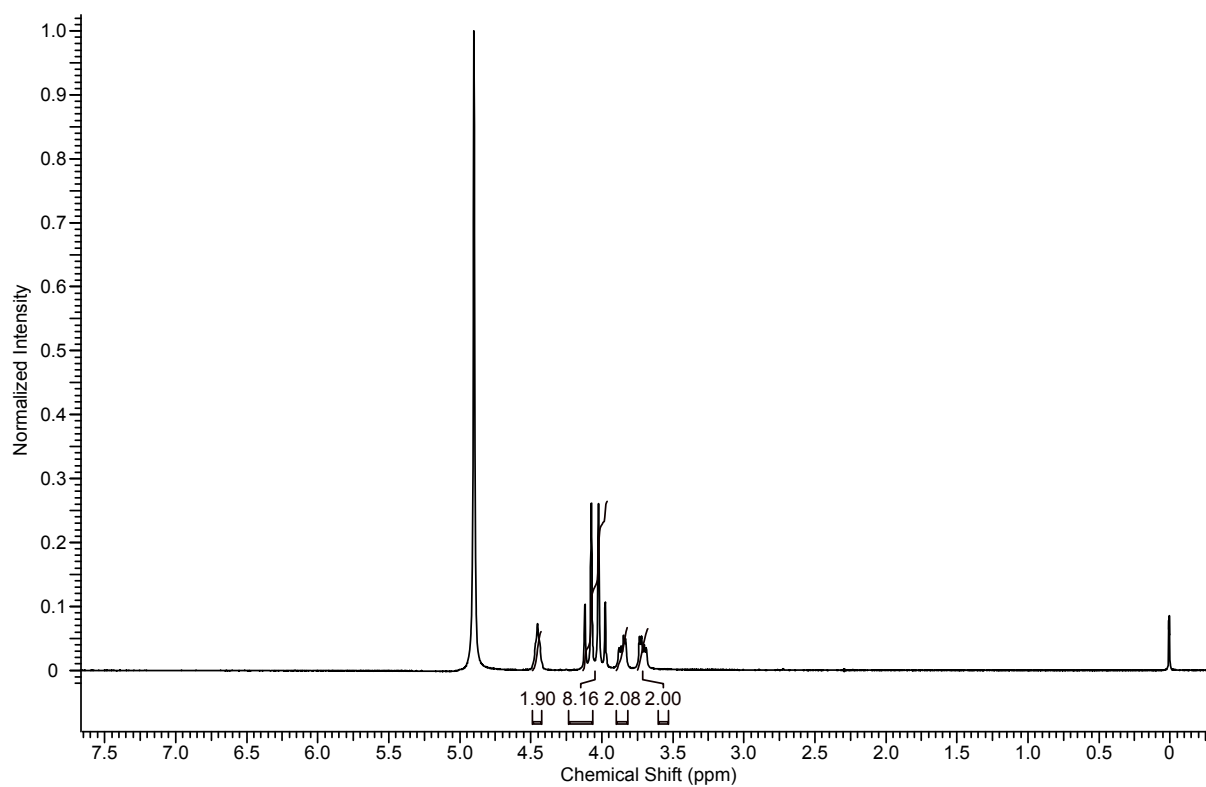


Abbildung 78:  $^1\text{H}$ -Spektrum von *cis*-dapta in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

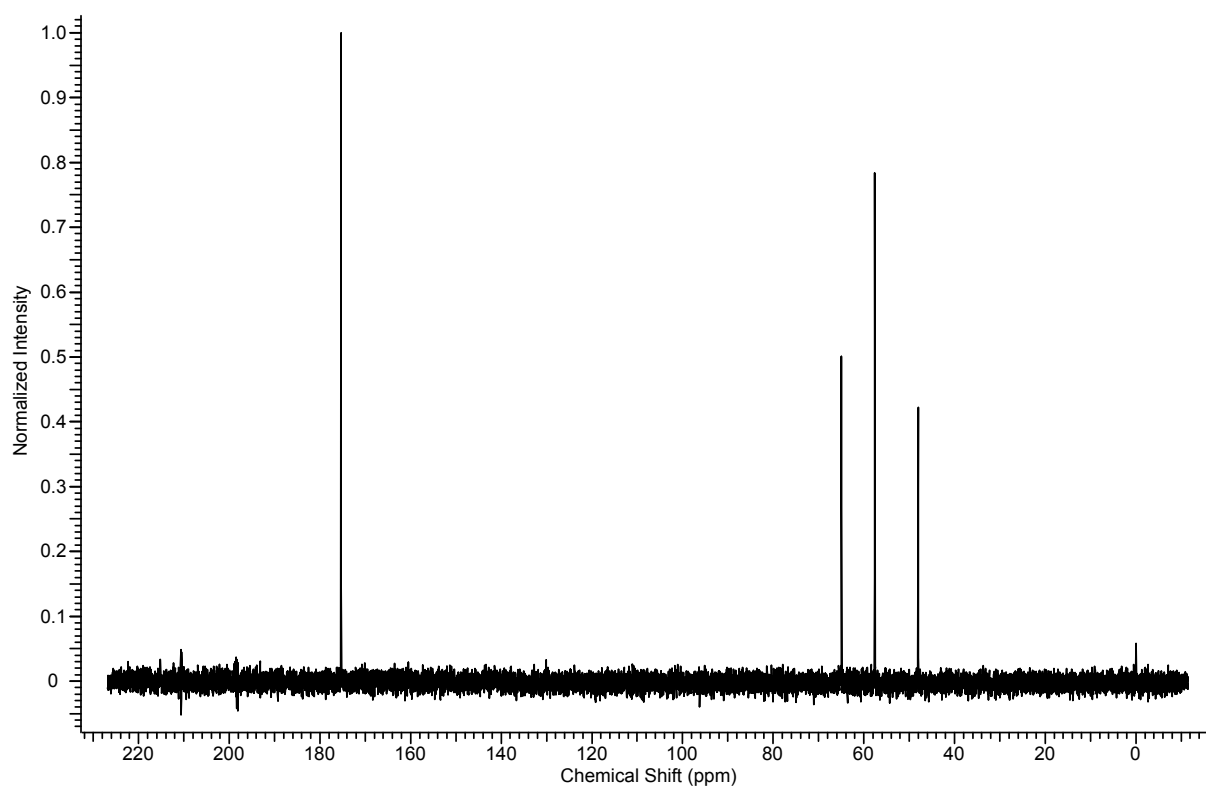


Abbildung 79:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *cis*-dapta in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

## 7. Spektrenanhang

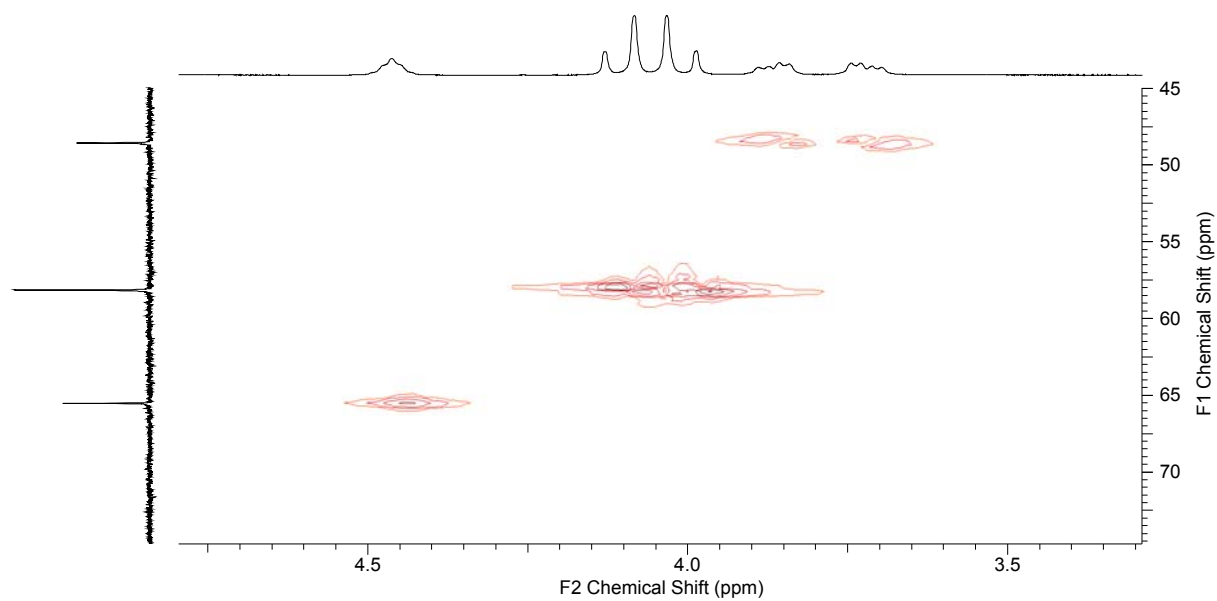


Abbildung 80: CH-COSY-Spektrum von *cis*-dapta in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

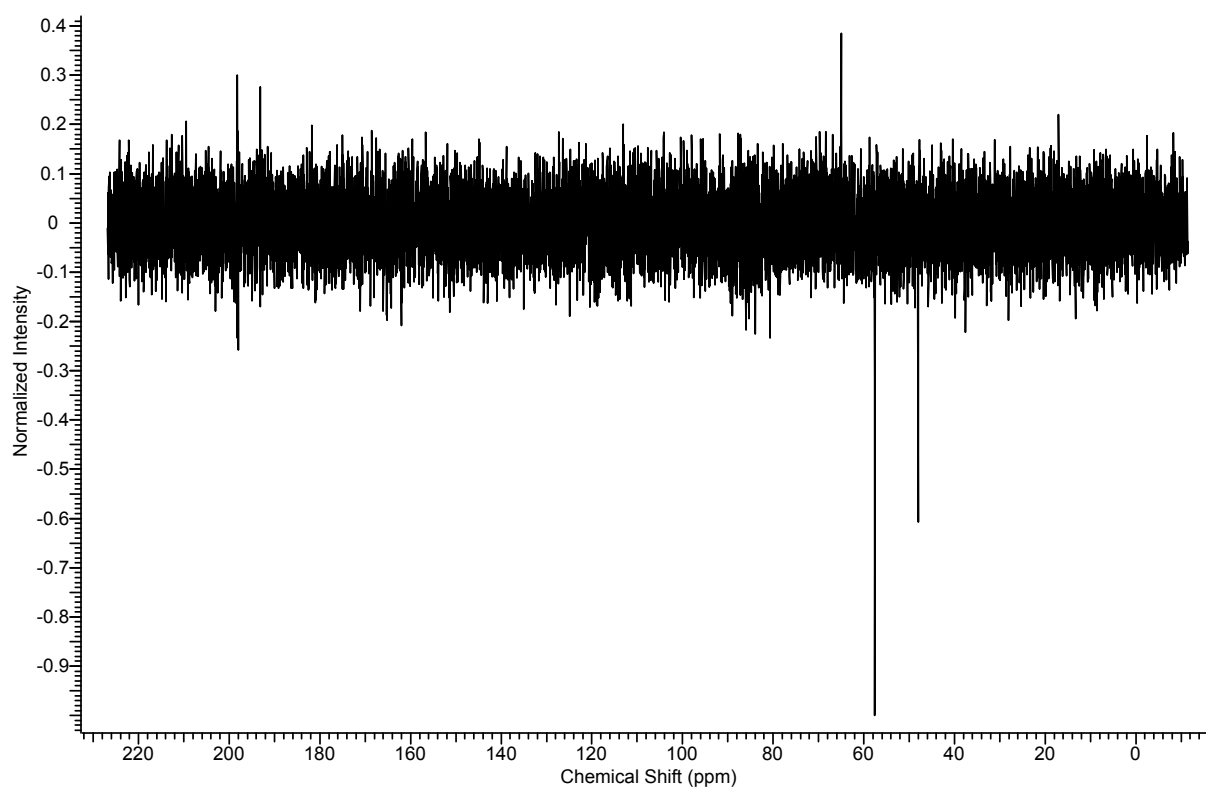


Abbildung 81: Dept135<sup>°</sup>-Spektrum von *cis*-dapta in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 7. Spektrenanhang

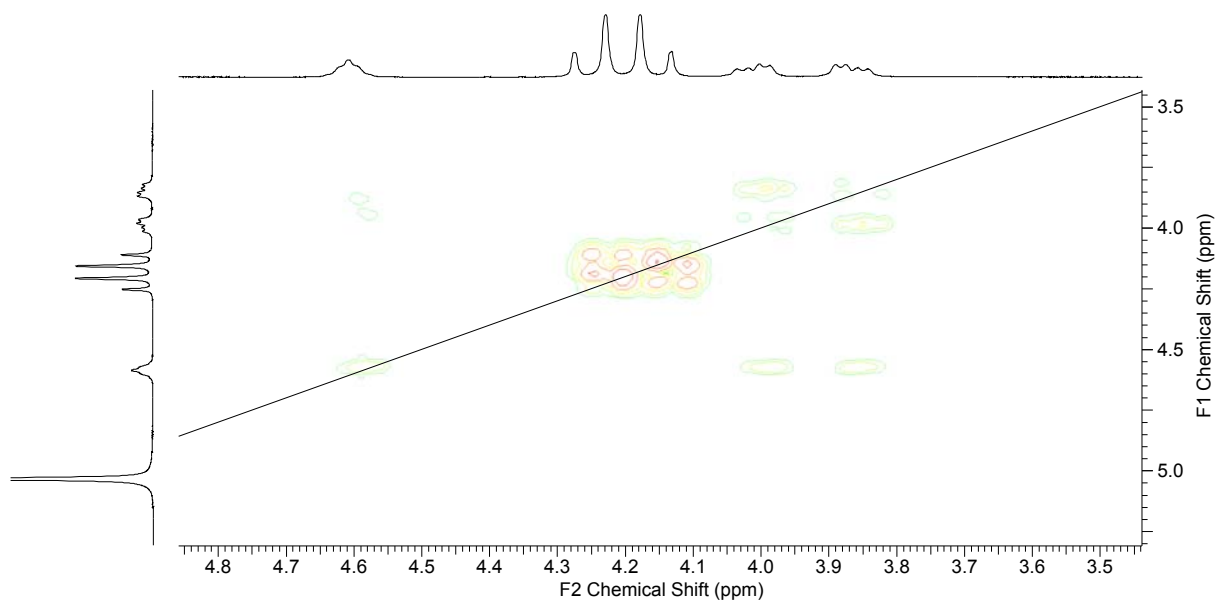


Abbildung 82: HH-COSY--Spektrum von *cis*-dapta in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

### 7.3. *cis*-dapte

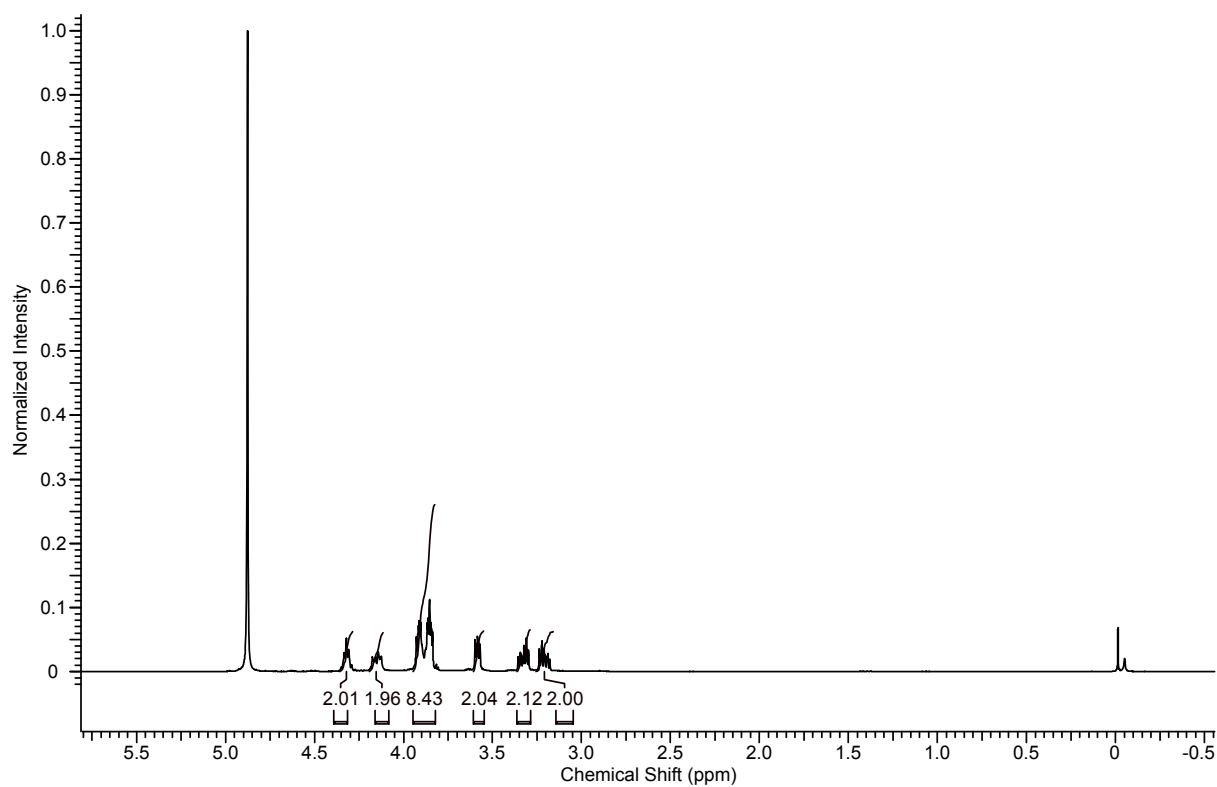


Abbildung 83: <sup>1</sup>H-Spektrum von *cis*-dapte in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 7. Spektrenanhang

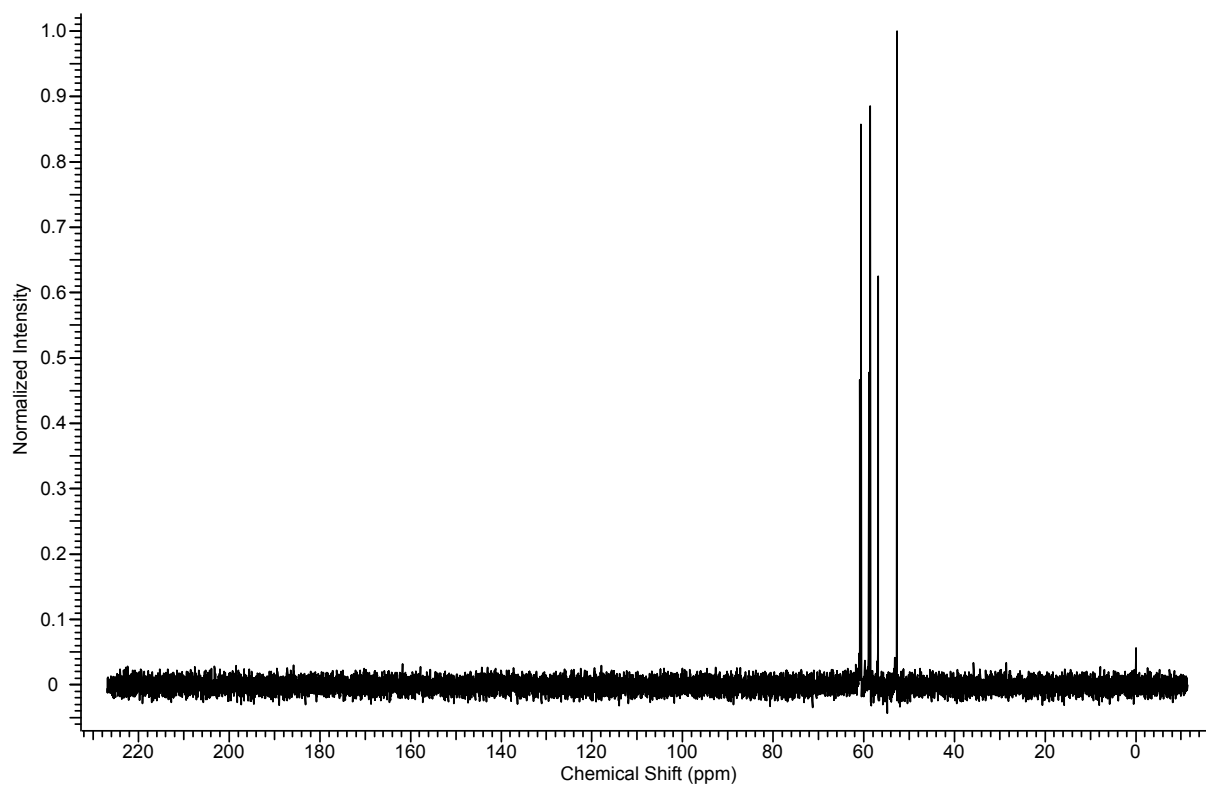


Abbildung 84:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *cis*-dapte in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

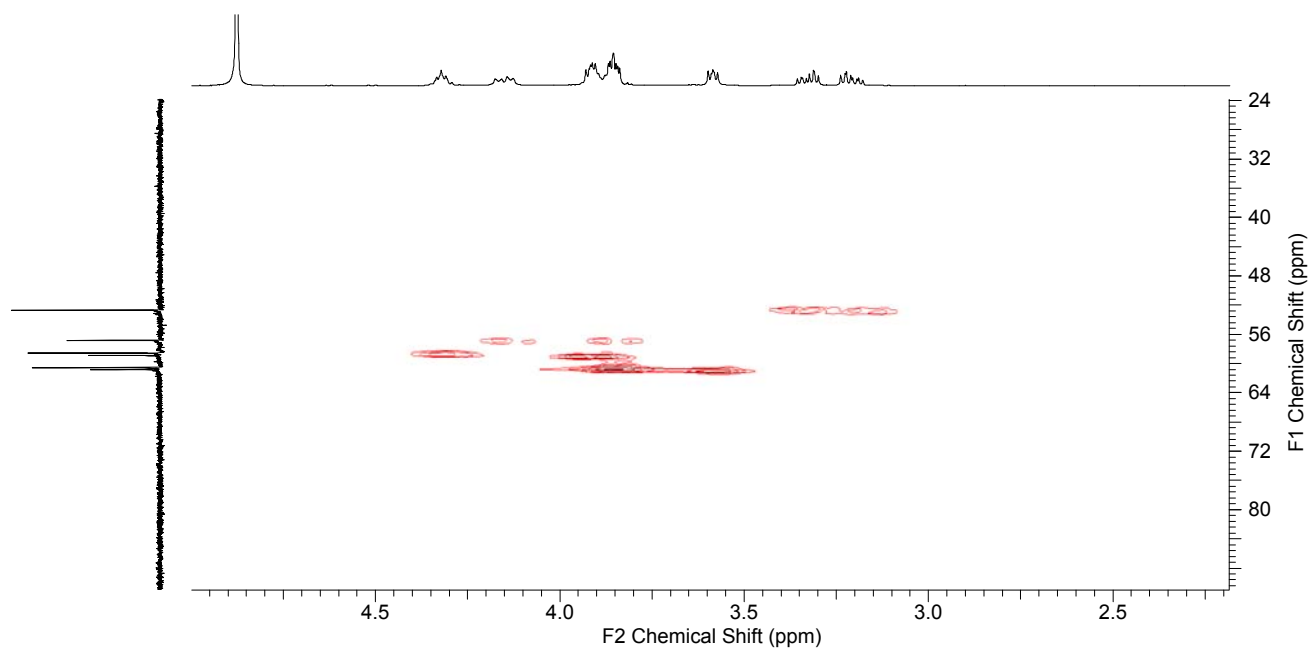


Abbildung 85: CH-COSY--Spektrum von *cis*-dapte in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

## 7. Spektrenanhang

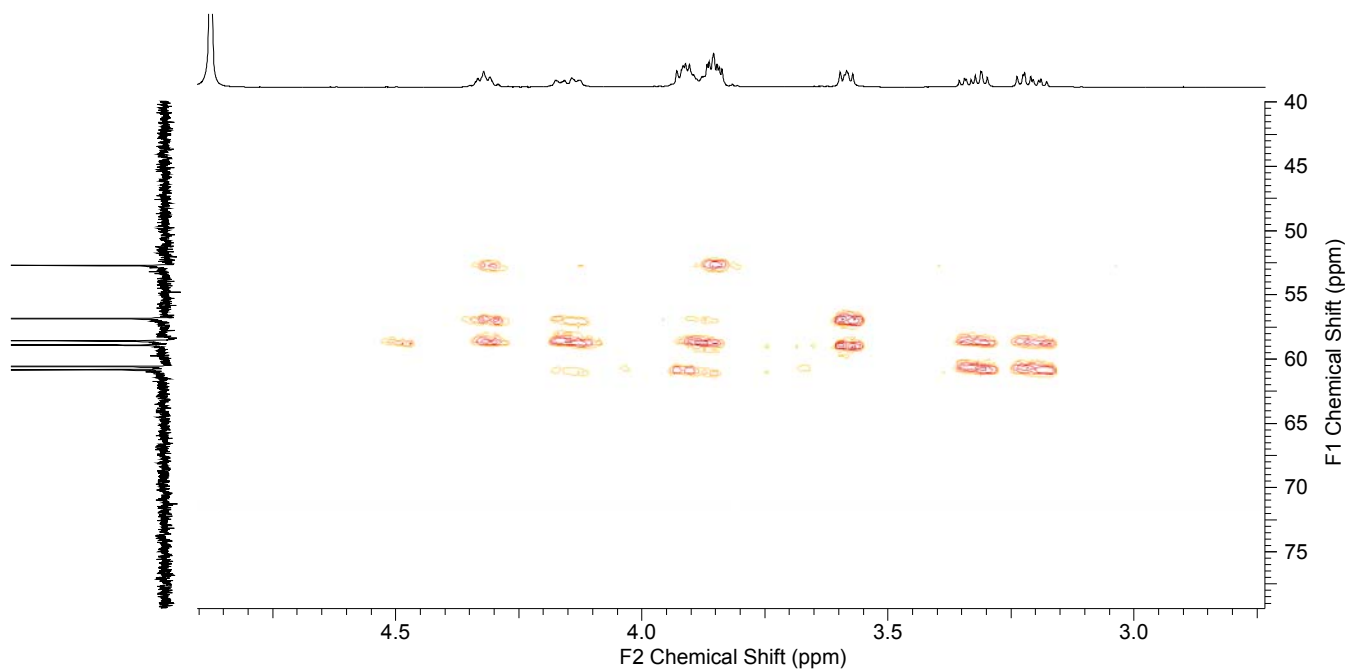


Abbildung 86: CH-Longrange--Spektrum von *cis*-dapte in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

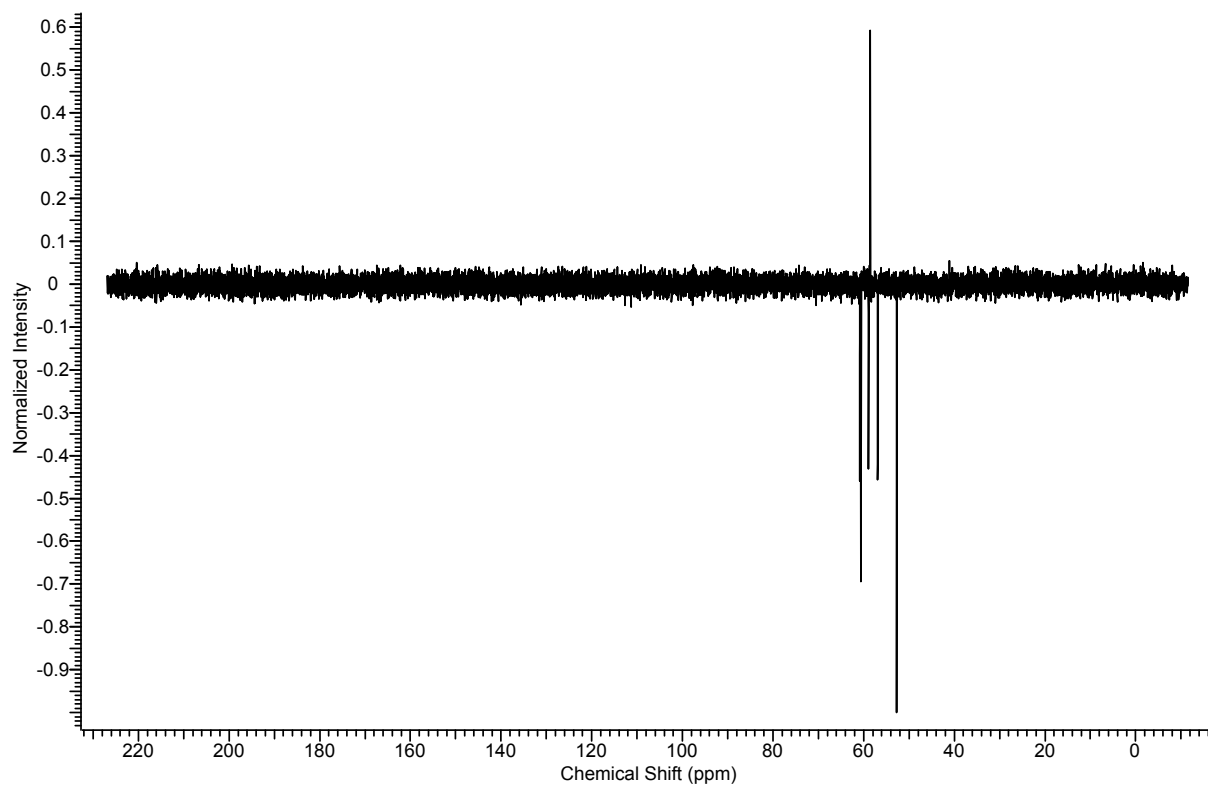


Abbildung 87: Dept135--Spektrum von *cis*-dapte in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 7. Spektrenanhang

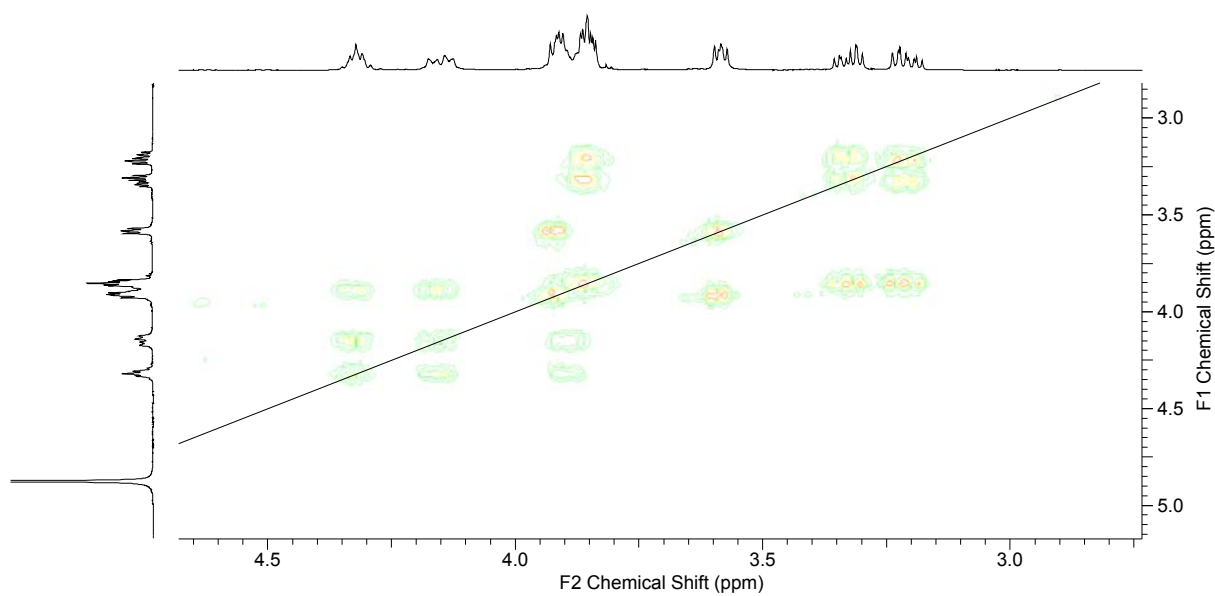


Abbildung 88: HH-COSY--Spektrum von *cis*-dapte in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

### 7.4. pydap

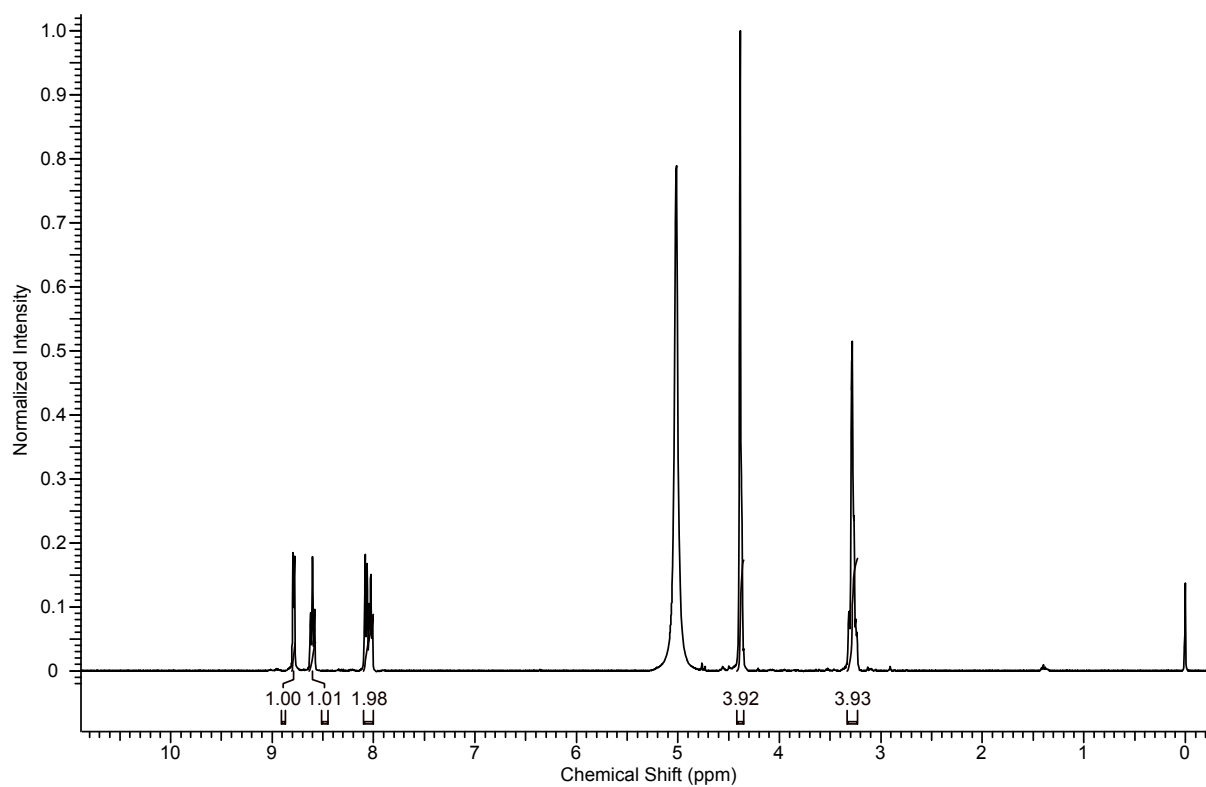


Abbildung 89: <sup>1</sup>H-Spektrum von pydap in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]



## 7. Spektrenanhang

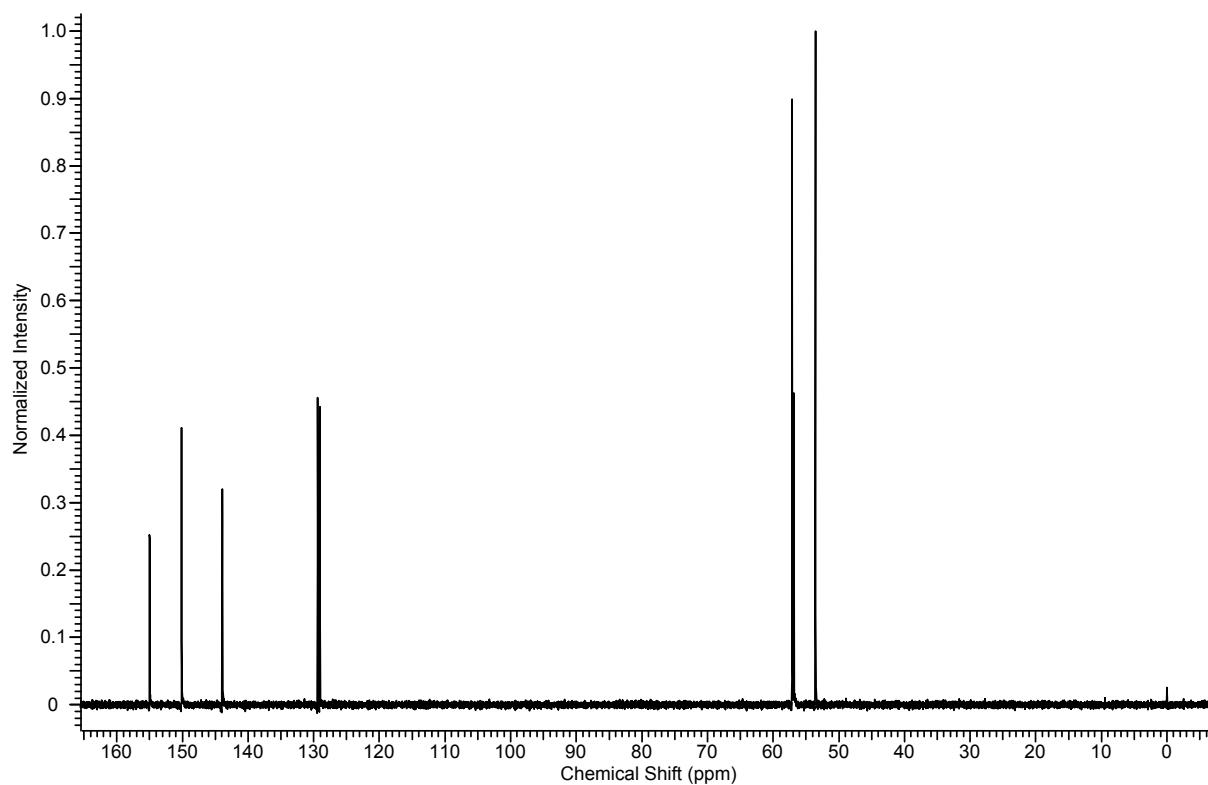


Abbildung 90:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von pydap in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

### 7.5. py<sub>2</sub>dap

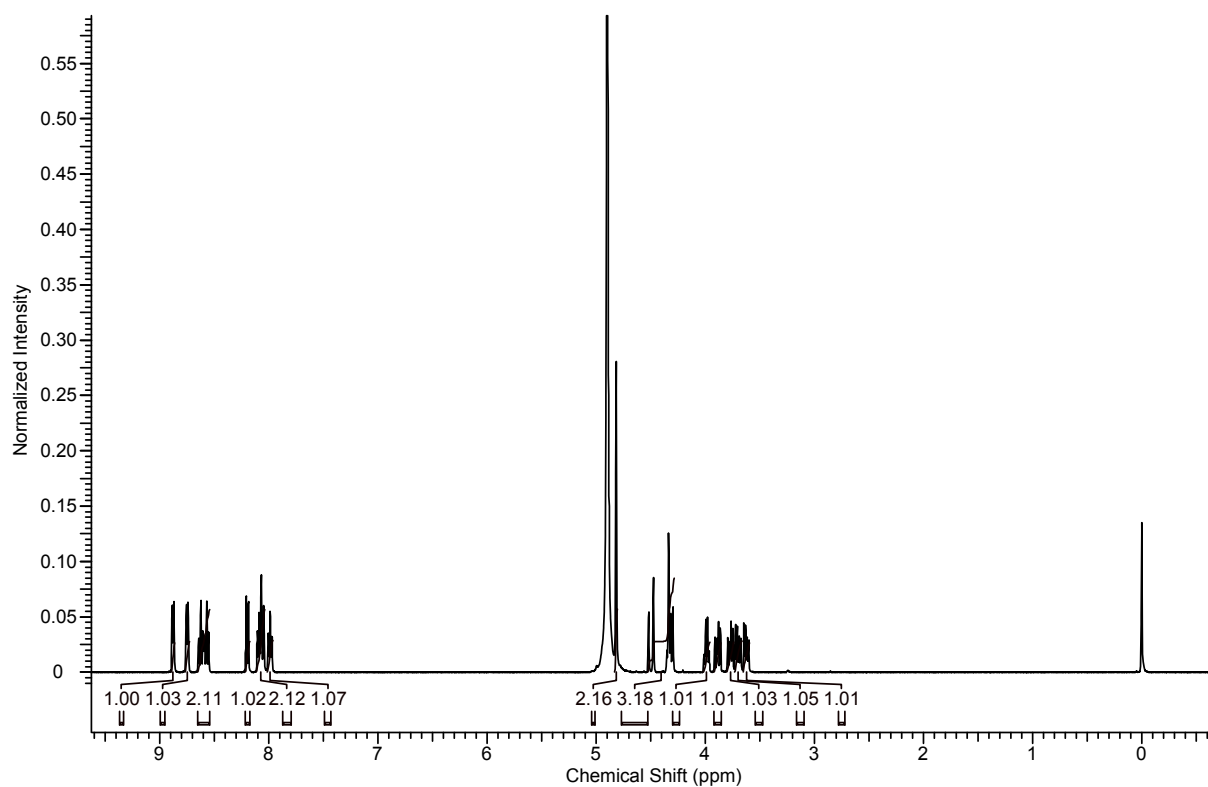


Abbildung 91:  $^1\text{H}$ -Spektrum von py<sub>2</sub>dap in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta[\text{ppm}]$

## 7. Spektrenanhang

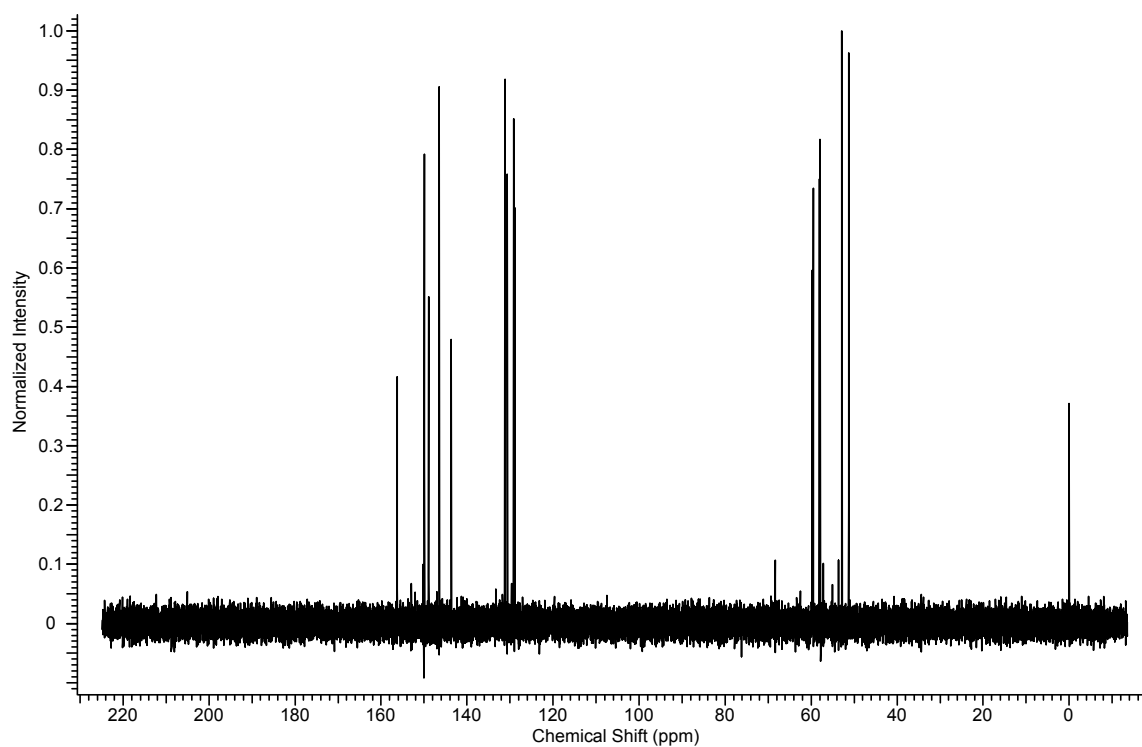


Abbildung 92:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von py<sub>2</sub>dap in D<sub>2</sub>O,  $\delta$ [ppm]

## 8. Literaturverzeichnis

1. Klein, T., *Bachelorarbeit*, Saarbrücken **2012**
2. Münster, L., *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2013**
3. Piontek, M., *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken **2014**
4. Verwaayen, S., *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken **2014**
5. Kuppert, D., J. Sander, C. Roth, M. Wörle, T. Weyhermüller, G.J. Reiss, U. Schilde, I. Müller, K. Hegetschweiler, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**. 2001(10): p. 2525-2542.
6. Huheey, J.E., E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 2012: Walter de Gruyter.
7. Bologgna, E., M. Gatos, L. Lucatello, F. Mancin, S. Moro, M. Palumbo, C. Sissi, P. Tecilla, U. Tonellato, G. Zagotto, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**. 126(14): p. 4543-4549.
8. Bossek, U., H. Hummel, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angewandte Chemie*, **1995**. 107(23-24): p. 2885-2888.
9. Pickering, A.L., D.-L. Long, L. Cronin, *Inorganic Chemistry*, **2004**. 43(16): p. 4953-4961.
10. Hamley, I., *Angewandte Chemie*, **2003**. 115(15): p. 1730-1752.
11. Pauly, J.W., J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G.J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T.F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chemistry-A European Journal*, **2000**. 6(15): p. 2830-2846.
12. Lions, F., K.V. Martin, *Journal of the American Chemical Society*, **1957**. 79(7): p. 1572-1575.
13. Schwarzenbach, G., H.B. Bürgi, W.P. Jensen, G.A. Lawrance, L. Moensted, A.M. Sargeson, *Inorganic Chemistry*, **1983**. 22(26): p. 4029-4038.
14. Koyama, H., T. Yoshino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1972**. 45(2): p. 481-484.
15. Romba, J., D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**. 2006(2): p. 314-328.
16. Kadau, S., *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2012**
17. Kuppert, D., *Dissertation*, Saarbrücken **2000**
18. Kuppert, D., J. Sander, C. Roth, M. Wörle, T. Weyhermüller, G.J. Reiss, U. Schilde, I. Müller, K. Hegetschweiler, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**(10): p. 2525-2542.
19. R. M. Smith, A.E.M., R. J. Motekaitis, K. Hegetschweiler, S. Stucky, *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, NIST Standard Reference Database*. 2009: Saarbrücken.
20. Hancock, R.D., A.E. Martell, *Chemical reviews*, **1989**. 89(8): p. 1875-1914.
21. Pearson, R.G., *Chemical Hardness*. 1997, Weinheim: Wiley-VCH.
22. Chong, H.-s., F.M. Torti, S.V. Torti, M.W. Brechbiel, *The Journal of organic chemistry*, **2002**. 67(23): p. 8072-8078.
23. Torti, S., F. Torti, S. Whitman, M. Brechbiel, G. Park, R. Planalp, *Blood*, **1998**. 92(4): p. 1384-1389.
24. Neis, C., *Dissertation*, Saarbrücken **2009**
25. Pauly, J., *Dissertation*, Saarbrücken **2000**
26. Huppert, J., *Dissertation*, Saarbrücken **2006**
27. Yu, S.-B., A.D. Watson, *Chemical reviews*, **1999**. 99(9): p. 2353-2378.
28. Jacobsen, E.N., I. Marko, W.S. Mungall, G. Schroder, K.B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**. 110(6): p. 1968-1970.
29. Bertho, A.M., J., *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1932**. 498(1): p. 50-61.
30. Frank C. Whitmore, H.S.M., Robert R. Adams, Robert B. Taylor, Earl C. Chapin, Charles Weisel, William Yanko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**. 66(5): p. 725-731.
31. Brückner, R., *Reaktionsmechanismen*. 2. Auflage. 2003: Spektrum Akademischer Verlag.
32. Lauria, S., *Dissertation*, Saarbrücken **2013**
33. Gans, P., A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **1996**. 43(10): p. 1739-1753.
34. Basters, M., NMR Titration (unveröffentlicht), Universität des Saarlandes, **2012**.
35. Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*. 1999: John Wiley & Sons.
36. Burkhardt, E.R., B.M. Coleridge, *Tetrahedron Letters*, **2008**. 49(35): p. 5152-5155.
37. Florini, N., G.F. Arnaud, B. Konya, C. Zucchi, G. Palyi, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2009**. 20(9): p. 1036-1039.
38. Wild, M., Saarbrücken **2013**
39. Klein, A., *unveröffentlichte Ergebnisse*, Saarbrücken **2014**
40. Uggeri, F., S. Aime, P.L. Anelli, M. Botta, M. Brocchetta, C. Dehaen, G. Ermondi, M. Grandi, P. Paoli, *Inorganic Chemistry*, **1995**. 34(3): p. 633-642.

## 8. Literaturverzeichnis

41. Sudmeier, J.L., A.J. Senzel, *Analytical Chemistry*, **1968**. 40(11): p. 1693-1698.
42. Alderighi, L., P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**. 184: p. 311-318.
43. A.E. Martell, R.J.M., *Determination and Use of Stability Constants*. 2. 1992: Wiley VCH.
44. Irving, H., R. Williams, *Nature*, **1948**. 162: p. 746-747.
45. Irving, H., R. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**: p. 3192-3210.
46. Zompa, L., *Inorganic Chemistry*, **1971**. 10(12): p. 2647-2649.
47. Billo, E., *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1975**. 11(7): p. 491-496.
48. Billo, E., *Inorganica Chimica Acta*, **1979**. 37: p. L533-L535.
49. Amari, T., S. Funahashi, M. Tanaka, *Inorganic Chemistry*, **1988**. 27(19): p. 3368-3372.
50. Chaberek Jr, S., A. Martell, *Journal of the American Chemical Society*, **1952**. 74(24): p. 6228-6231.
51. Degischer, G., G.H. Nancollas, *Inorganic Chemistry*, **1970**. 9(5): p. 1259-1262.
52. Courtney, R., S. Chaberek Jr, A. Martell, *Journal of the American Chemical Society*, **1953**. 75(19): p. 4814-4818.
53. Higgins, D.M., L.J. Zompa, *Journal of Coordination Chemistry*, **1977**. 7(2): p. 105-112.
54. Chatterjee, C., T.A. Kaden, *Helvetica Chimica Acta*, **1975**. 58(7): p. 1881-1886.
55. McLendon, G., R.J. Motekaitis, A.E. Martell, *Inorganic Chemistry*, **1975**. 14(8): p. 1993-1996.
56. Micskei, K., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1987**(1): p. 255-257.
57. Hancock, R.D., M.P. Ngwenya, A. Evers, P.W. Wade, J.C. Boeyens, S.M. Dobson, *Inorganic Chemistry*, **1990**. 29(2): p. 264-270.
58. Gualtieri, R., W. McBryde, H. Powell, *Canadian Journal of Chemistry*, **1979**. 57(1): p. 113-118.
59. Cotton, S., *Lanthanide and actinide chemistry*. 2013: John Wiley & Sons.
60. Breitschaft A., S.R., *Arzneimitteltherapie*, **2010**, p. 11-16
61. Bongartz, G., *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine*, **2007**. 20(2): p. 57-62.
62. Blaurock-Busch, E., *Österreichische Ärzte Zeitung*, **2011**, p. 23-26
63. Li, A., C. Wong, M. Wong, C. Lee, M.A. Yeung, **2014**.
64. Ruloff, R., T. Gelbrich, J. Sieler, E. Hoyer, L. Beyer, *Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences*, **1997**. 52(7): p. 805-809.
65. Choppin, G., M. Goedken, T. Gritmon, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1977**. 39(11): p. 2025-2030.
66. Merciny, E., J. Fuger, *Analytica chimica acta*, **1984**. 160: p. 87-97.
67. Vickery, R., *J. Chem. Soc.*, **1952**: p. 4357-4363.
68. Brücher, E., C.É. Kukri, L. Zekany, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1974**. 36(11): p. 2620-2623.
69. Charlier, J., E. Merciny, J. Fuger, *Analytica chimica acta*, **1987**. 192: p. 95-101.
70. Dwyer, F., *Chelating agents and metal chelates*. 2012: Elsevier.
71. Addison, A.W., T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1984**(7): p. 1349-1356.
72. Shannon, R.t., *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **1976**. 32(5): p. 751-767.
73. Shannon, R.t., C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1969**. 25(5): p. 925-946.
74. Holleman, A.F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 1995: Walter de Gruyter.
75. Jalilehvand, F., Y. Ishii, M. Hidai, Y. Fukuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**(15): p. 3251-3256.
76. Löffler, F., *Masterarbeit*, Saarbrücken **2013**
77. Seeber, G., D.-L. Long, B.M. Kariuki, L. Cronin, *Dalton Transactions*, **2003**(23): p. 4498-4504.
78. Kamisawa, K., K. Matsumoto, S.i. Ooi, H. Kuroya, R. Saito, Y. Kidani, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1978**. 51(8): p. 2330-2333.
79. Sheldrick, G.M., *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1997**.
80. Sheldrick, G.M., *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
81. Brandenburg, K., *Diamond Verion 3.2i*, Bonn, **1997-2012**.
82. GmbH, S.T., *Messlabor*, Saarbrücken, **2002**.
83. Hegetschweiler, K., *TITKURVE Programm Titrationskurve Ver.s 1.1 (unveröffentlicht)*, Zürich, **1993**.
84. Basters, M., *Elektroden Kalibrierung (unveröffentlicht)*, Universität des Saarlandes, **2012**.
85. Marquardt, D.W., *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **1963**. 11(2): p. 431-441.